

Über den Abbau
von Äthyleniminopolyester-Harzen
zu Polyäthylenimin

KARL GEORG LÖSCH

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548301_0004

ÜBER DEN ABBAU
VON ÄTHYLENIMINOPOLYESTER-HARZEN
ZU POLYÄTHYLENIMINEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt
von
Karl Georg Lösch
aus
Nürnberg

Mai 1964



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Hüttel
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Mündliche Prüfung: 22. Juli 1964

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium
München vom Oktober 1961 bis Dezember 1963 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. R. Hüttel,

möchte ich für die Anleitung bei dieser interessanten Arbeit und für
seine wohlwollende Unterstützung in jeder Situation herzlich danken.

INHALTSVERZEICHNIS

MEINER MUTTER

1. Einleitung	1
2. Kindheit und Jugend	2
3. Studienjahre	3
4. Berufswahl	4
5. erste Reise nach Italien	5
6. Aufenthalt in Rom	6
7. Studienaufenthalt in Paris	7
8. Rückkehr nach Deutschland	8
9. Aufenthalt in Berlin	9
10. Studienaufenthalt in Göttingen	10
11. Aufenthalt in Bonn	11
12. Studienaufenthalt in Heidelberg	12
13. Aufenthalt in München	13
14. Studienaufenthalt in Wien	14
15. Aufenthalt in Prag	15
16. Studienaufenthalt in Breslau	16
17. Aufenthalt in Halle	17
18. Studienaufenthalt in Leipzig	18
19. Aufenthalt in Jena	19
20. Studienaufenthalt in Göttingen	20
21. Aufenthalt in Berlin	21
22. Studienaufenthalt in Bonn	22
23. Aufenthalt in Heidelberg	23
24. Studienaufenthalt in München	24
25. Aufenthalt in Wien	25
26. Studienaufenthalt in Prag	26
27. Aufenthalt in Breslau	27
28. Studienaufenthalt in Halle	28
29. Aufenthalt in Leipzig	29
30. Studienaufenthalt in Jena	30
31. Aufenthalt in Göttingen	31
32. Studienaufenthalt in Berlin	32
33. Aufenthalt in Bonn	33
34. Studienaufenthalt in Heidelberg	34
35. Aufenthalt in München	35
36. Studienaufenthalt in Wien	36
37. Aufenthalt in Prag	37
38. Studienaufenthalt in Breslau	38
39. Aufenthalt in Halle	39
40. Studienaufenthalt in Leipzig	40
41. Aufenthalt in Jena	41
42. Studienaufenthalt in Göttingen	42
43. Aufenthalt in Berlin	43
44. Studienaufenthalt in Bonn	44
45. Aufenthalt in Heidelberg	45
46. Studienaufenthalt in München	46
47. Aufenthalt in Wien	47
48. Studienaufenthalt in Prag	48
49. Aufenthalt in Breslau	49
50. Studienaufenthalt in Halle	50
51. Aufenthalt in Leipzig	51
52. Studienaufenthalt in Jena	52
53. Aufenthalt in Göttingen	53
54. Studienaufenthalt in Berlin	54
55. Aufenthalt in Bonn	55
56. Studienaufenthalt in Heidelberg	56
57. Aufenthalt in München	57
58. Studienaufenthalt in Wien	58
59. Aufenthalt in Prag	59
60. Studienaufenthalt in Breslau	60
61. Aufenthalt in Halle	61
62. Studienaufenthalt in Leipzig	62
63. Aufenthalt in Jena	63
64. Studienaufenthalt in Göttingen	64
65. Aufenthalt in Berlin	65
66. Studienaufenthalt in Bonn	66
67. Aufenthalt in Heidelberg	67
68. Studienaufenthalt in München	68
69. Aufenthalt in Wien	69
70. Studienaufenthalt in Prag	70
71. Aufenthalt in Breslau	71
72. Studienaufenthalt in Halle	72
73. Aufenthalt in Leipzig	73
74. Studienaufenthalt in Jena	74
75. Aufenthalt in Göttingen	75
76. Studienaufenthalt in Berlin	76
77. Aufenthalt in Bonn	77
78. Studienaufenthalt in Heidelberg	78
79. Aufenthalt in München	79
80. Studienaufenthalt in Wien	80
81. Aufenthalt in Prag	81
82. Studienaufenthalt in Breslau	82
83. Aufenthalt in Halle	83
84. Studienaufenthalt in Leipzig	84
85. Aufenthalt in Jena	85
86. Studienaufenthalt in Göttingen	86
87. Aufenthalt in Berlin	87
88. Studienaufenthalt in Bonn	88
89. Aufenthalt in Heidelberg	89
90. Studienaufenthalt in München	90
91. Aufenthalt in Wien	91
92. Studienaufenthalt in Prag	92
93. Aufenthalt in Breslau	93
94. Studienaufenthalt in Halle	94
95. Aufenthalt in Leipzig	95
96. Studienaufenthalt in Jena	96
97. Aufenthalt in Göttingen	97
98. Studienaufenthalt in Berlin	98
99. Aufenthalt in Bonn	99
100. Studienaufenthalt in Heidelberg	100
101. Aufenthalt in München	101
102. Studienaufenthalt in Wien	102
103. Aufenthalt in Prag	103
104. Studienaufenthalt in Breslau	104
105. Aufenthalt in Halle	105
106. Studienaufenthalt in Leipzig	106
107. Aufenthalt in Jena	107
108. Studienaufenthalt in Göttingen	108
109. Aufenthalt in Berlin	109
110. Studienaufenthalt in Bonn	110
111. Aufenthalt in Heidelberg	111
112. Studienaufenthalt in München	112
113. Aufenthalt in Wien	113
114. Studienaufenthalt in Prag	114
115. Aufenthalt in Breslau	115
116. Studienaufenthalt in Halle	116
117. Aufenthalt in Leipzig	117
118. Studienaufenthalt in Jena	118
119. Aufenthalt in Göttingen	119
120. Studienaufenthalt in Berlin	120
121. Aufenthalt in Bonn	121
122. Studienaufenthalt in Heidelberg	122
123. Aufenthalt in München	123
124. Studienaufenthalt in Wien	124
125. Aufenthalt in Prag	125
126. Studienaufenthalt in Breslau	126
127. Aufenthalt in Halle	127
128. Studienaufenthalt in Leipzig	128
129. Aufenthalt in Jena	129
130. Studienaufenthalt in Göttingen	130
131. Aufenthalt in Berlin	131
132. Studienaufenthalt in Bonn	132
133. Aufenthalt in Heidelberg	133
134. Studienaufenthalt in München	134
135. Aufenthalt in Wien	135
136. Studienaufenthalt in Prag	136
137. Aufenthalt in Breslau	137
138. Studienaufenthalt in Halle	138
139. Aufenthalt in Leipzig	139
140. Studienaufenthalt in Jena	140
141. Aufenthalt in Göttingen	141
142. Studienaufenthalt in Berlin	142
143. Aufenthalt in Bonn	143
144. Studienaufenthalt in Heidelberg	144
145. Aufenthalt in München	145
146. Studienaufenthalt in Wien	146
147. Aufenthalt in Prag	147
148. Studienaufenthalt in Breslau	148
149. Aufenthalt in Halle	149
150. Studienaufenthalt in Leipzig	150
151. Aufenthalt in Jena	151
152. Studienaufenthalt in Göttingen	152
153. Aufenthalt in Berlin	153
154. Studienaufenthalt in Bonn	154
155. Aufenthalt in Heidelberg	155
156. Studienaufenthalt in München	156
157. Aufenthalt in Wien	157
158. Studienaufenthalt in Prag	158
159. Aufenthalt in Breslau	159
160. Studienaufenthalt in Halle	160
161. Aufenthalt in Leipzig	161
162. Studienaufenthalt in Jena	162
163. Aufenthalt in Göttingen	163
164. Studienaufenthalt in Berlin	164
165. Aufenthalt in Bonn	165
166. Studienaufenthalt in Heidelberg	166
167. Aufenthalt in München	167
168. Studienaufenthalt in Wien	168
169. Aufenthalt in Prag	169
170. Studienaufenthalt in Breslau	170
171. Aufenthalt in Halle	171
172. Studienaufenthalt in Leipzig	172
173. Aufenthalt in Jena	173
174. Studienaufenthalt in Göttingen	174
175. Aufenthalt in Berlin	175
176. Studienaufenthalt in Bonn	176
177. Aufenthalt in Heidelberg	177
178. Studienaufenthalt in München	178
179. Aufenthalt in Wien	179
180. Studienaufenthalt in Prag	180
181. Aufenthalt in Breslau	181
182. Studienaufenthalt in Halle	182
183. Aufenthalt in Leipzig	183
184. Studienaufenthalt in Jena	184
185. Aufenthalt in Göttingen	185
186. Studienaufenthalt in Berlin	186
187. Aufenthalt in Bonn	187
188. Studienaufenthalt in Heidelberg	188
189. Aufenthalt in München	189
190. Studienaufenthalt in Wien	190
191. Aufenthalt in Prag	191
192. Studienaufenthalt in Breslau	192
193. Aufenthalt in Halle	193
194. Studienaufenthalt in Leipzig	194
195. Aufenthalt in Jena	195
196. Studienaufenthalt in Göttingen	196
197. Aufenthalt in Berlin	197
198. Studienaufenthalt in Bonn	198
199. Aufenthalt in Heidelberg	199
200. Studienaufenthalt in München	200
201. Aufenthalt in Wien	201
202. Studienaufenthalt in Prag	202
203. Aufenthalt in Breslau	203
204. Studienaufenthalt in Halle	204
205. Aufenthalt in Leipzig	205
206. Studienaufenthalt in Jena	206
207. Aufenthalt in Göttingen	207
208. Studienaufenthalt in Berlin	208
209. Aufenthalt in Bonn	209
210. Studienaufenthalt in Heidelberg	210
211. Aufenthalt in München	211
212. Studienaufenthalt in Wien	212
213. Aufenthalt in Prag	213
214. Studienaufenthalt in Breslau	214
215. Aufenthalt in Halle	215
216. Studienaufenthalt in Leipzig	216
217. Aufenthalt in Jena	217
218. Studienaufenthalt in Göttingen	218
219. Aufenthalt in Berlin	219
220. Studienaufenthalt in Bonn	220
221. Aufenthalt in Heidelberg	221
222. Studienaufenthalt in München	222
223. Aufenthalt in Wien	223
224. Studienaufenthalt in Prag	224
225. Aufenthalt in Breslau	225
226. Studienaufenthalt in Halle	226
227. Aufenthalt in Leipzig	227
228. Studienaufenthalt in Jena	228
229. Aufenthalt in Göttingen	229
230. Studienaufenthalt in Berlin	230
231. Aufenthalt in Bonn	231
232. Studienaufenthalt in Heidelberg	232
233. Aufenthalt in München	233
234. Studienaufenthalt in Wien	234
235. Aufenthalt in Prag	235
236. Studienaufenthalt in Breslau	236
237. Aufenthalt in Halle	237
238. Studienaufenthalt in Leipzig	238
239. Aufenthalt in Jena	239
240. Studienaufenthalt in Göttingen	240
241. Aufenthalt in Berlin	241
242. Studienaufenthalt in Bonn	242
243. Aufenthalt in Heidelberg	243
244. Studienaufenthalt in München	244
245. Aufenthalt in Wien	245
246. Studienaufenthalt in Prag	246
247. Aufenthalt in Breslau	247
248. Studienaufenthalt in Halle	248
249. Aufenthalt in Leipzig	249
250. Studienaufenthalt in Jena	250
251. Aufenthalt in Göttingen	251
252. Studienaufenthalt in Berlin	252
253. Aufenthalt in Bonn	253
254. Studienaufenthalt in Heidelberg	254
255. Aufenthalt in München	255
256. Studienaufenthalt in Wien	256
257. Aufenthalt in Prag	257
258. Studienaufenthalt in Breslau	258
259. Aufenthalt in Halle	259
260. Studienaufenthalt in Leipzig	260
261. Aufenthalt in Jena	261
262. Studienaufenthalt in Göttingen	262
263. Aufenthalt in Berlin	263
264. Studienaufenthalt in Bonn	264
265. Aufenthalt in Heidelberg	265
266. Studienaufenthalt in München	266
267. Aufenthalt in Wien	267
268. Studienaufenthalt in Prag	268
269. Aufenthalt in Breslau	269
270. Studienaufenthalt in Halle	270
271. Aufenthalt in Leipzig	271
272. Studienaufenthalt in Jena	272
273. Aufenthalt in Göttingen	273
274. Studienaufenthalt in Berlin	274
275. Aufenthalt in Bonn	275
276. Studienaufenthalt in Heidelberg	276
277. Aufenthalt in München	277
278. Studienaufenthalt in Wien	278
279. Aufenthalt in Prag	279
280. Studienaufenthalt in Breslau	280
281. Aufenthalt in Halle	281
282. Studienaufenthalt in Leipzig	282
283. Aufenthalt in Jena	283
284. Studienaufenthalt in Göttingen	284
285. Aufenthalt in Berlin	285
286. Studienaufenthalt in Bonn	286
287. Aufenthalt in Heidelberg	287
288. Studienaufenthalt in München	288
289. Aufenthalt in Wien	289
290. Studienaufenthalt in Prag	290
291. Aufenthalt in Breslau	291
292. Studienaufenthalt in Halle	292
293. Aufenthalt in Leipzig	293
294. Studienaufenthalt in Jena	294
295. Aufenthalt in Göttingen	295
296. Studienaufenthalt in Berlin	296
297. Aufenthalt in Bonn	297
298. Studienaufenthalt in Heidelberg	298
299. Aufenthalt in München	299
300. Studienaufenthalt in Wien	300

I N H A L T S Ü B E R S I C H T

	Seite
A. <u>THEORETISCHER TEIL</u>	
I. Einleitung	1
II. Aufbauschema der zu untersuchenden Äthylenimino- polyester-Harze und der Modells substanz	2
III. Mechanismus der Polymerisation	6
IV. Verseifungsversuche	8
V. Fumarsäure -Eliminierung	12
VI. Darstellung des Polyäthylenimin-hydrohalogenids...	16
VII. N-Benzoyl-polyäthylenimin	18
VIII. Molekulargewichtsverteilungsfunktionen	20
IX. Theoretische Verteilungsfunktion	35
X. Zusammenfassung und Schluß	38
B. <u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	
I-III Darstellung der Ausgangssubstanzen	39
IV. Verseifung durch Alkalien	40
V. Verseifung durch Säuren	43

	Seite
VI. Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylester	44
VII. Abspaltung von Piperidin bei der Verseifung des Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylesters mit Kalium- hydroxid	44
VIII. Darstellung des Polyäthylenimin-hydrobromids im Bom- benrohr	46
IX. Darstellung des Polyäthylenimin-hydrobromids bei Nor- maldruck	47
X. Darstellung des Polyäthylenimin-hydrochlorids im Bom- benrohr	47
XI. N-Benzoyl-polyäthylenimin	48
XII. Beschreibung der Fraktionierapparatur	49
XIII. Durchführung der Fraktionierungen	50
XIV. Charakterisierung der Fraktionen	51
Meßergebnisse	52
Literaturverzeichnis	56

I. Einleitung

Synthetische Kunststoffe haben vor natürlichen Werkstoffen den großen Vorteil, daß man durch Variation der Darstellungsbedingungen die technologischen Eigenschaften des entstehenden Produktes verändern kann. Solche Variationen können sein: Änderung des Ausgangsmaterials bzw. des Mischungsverhältnisses bei mehreren Komponenten, Änderung der Reaktionsbedingungen, z.B. der Temperatur, Variation des Starters nach Art und Menge, des Druckes usf. Die resultierenden Veränderungen der technologischen Eigenschaften müssen zurückzuführen sein auf Änderungen in der Struktur des Stoffes. Sie können in Änderungen der molekularen Zusammensetzung bestehen oder einfach in Änderungen der Molekülgröße. In diesem Falle kann sich entweder das mittlere Molekulargewicht ändern oder auch nur die Molekulargewichtsverteilung. Änderungen dieser Art sind relativ einfach zu untersuchen bei linearen "zweidimensionalen" Polymeren, für die fast immer ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden kann. Anders ist es, wenn es sich um vernetzte "dreidimensionale" Polymerisate handelt, die den in der Kettenlänge veränderten Bestandteil fest gebunden enthalten. Solche vernetzten Polymere sind unlöslich. Es muß also durch einen chemischen Abbau der Teil des Netzwerkes, dessen Struktur nach den Darstellungsbedingungen variiert, in löslicher Form isoliert werden. An einen solchen Abbau sind folgende Forderungen zu stellen:

1. Der Abbau muß übersichtlich und kontrollierbar geschehen, d.h. es dürfen nur solche Bindungen gelöst werden, deren Lösung beabsichtigt ist. Ebenso wenig dürfen am gesuchten Abbauprodukt neue Bindungen, die die Kettenlänge verändern, geknüpft werden. Der Abbau muß also polymeranalog verlaufen.
2. Der Abbau muß zu einem definierten Produkt führen, wobei die Toleranz bei einem polymerhomologen Gemisch naturgemäß größer ist als bei einer kristallinen Verbindung.

3. Der Abbau muß für eine möglichst große Zahl im Aufbauschema analoger Polymerer anwendbar sein.
4. Der Abbau muß in guter Ausbeute verlaufen. Je höher diese ist, desto sicherer sind die gewonnenen Aussagen.

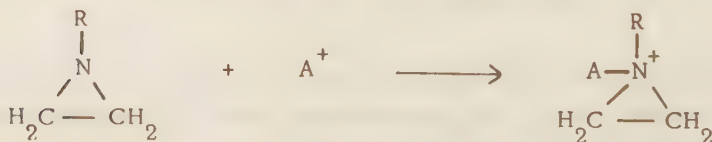
Hat man auf diese Weise ein lösliches Abbauprodukt gewonnen, so muß dieses eindeutig charakterisiert werden durch Analyse, mittleres Molekulargewicht und - da dieses keine eindeutige Stoffkonstante einer polymolekularen Substanz ist - Molekulargewichtsverteilungsfunktion¹⁾.

II. Aufbauschema der zu untersuchenden

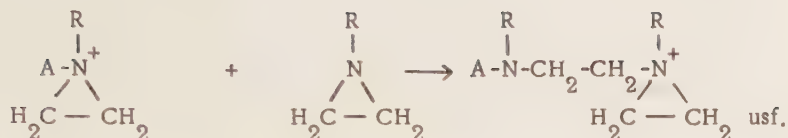
Äthyleniminopolyester-Harze und der Modellsubstanz

Ziel dieser Arbeit war es, nach den vorstehenden Richtlinien einen Abbau für mit Äthylenimin vernetzte Polyesterharze zu entwickeln. Solche Harze entstehen, wenn an einen ungesättigten Polyester, gebildet aus Diolen und Di-carbonsäuren durch Polykondensation, Äthylenimin angelagert wird und die entstehenden Äthyleniminopolyester durch bestimmte Verbindungen unter Ringöffnung polymerisiert werden²⁾. Solche Polymerisationsstarter sind beispielsweise Säuren oder Alkylierungsmittel wie Sulfonsäureester. Die Polymerisation einer Monoäthyleniminoverbindung verläuft nach dem Schema einer Ionenkettenreaktion³⁾:

Startreaktion:

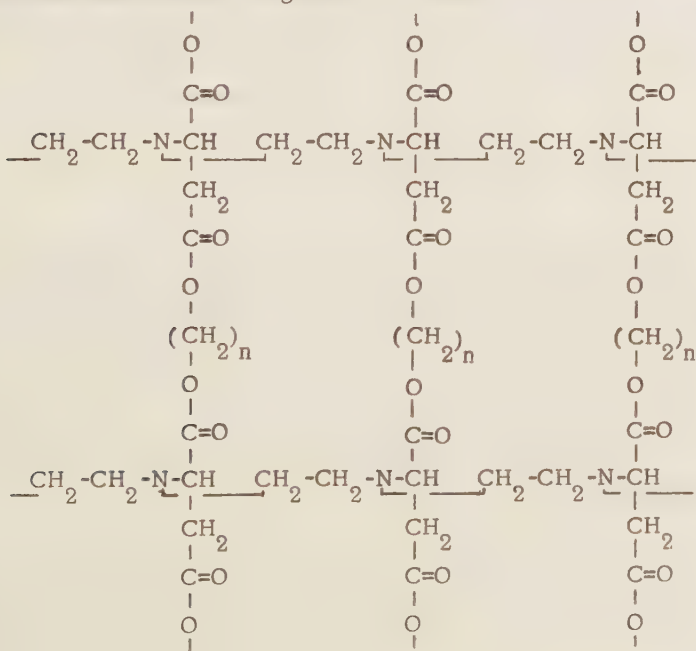


Wachstumsreaktion:



Es entsteht also in diesem Fall ein N-substituiertes, unverzweigtes Polyäthylenimin.

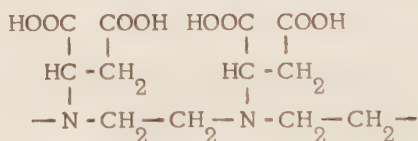
Bei den zu untersuchenden Harzen handelt es sich aber, da von Polyäthyleniminderivaten ausgegangen wird, um vernetzte Produkte. Die Äthyleniminringe sind im Ausgangsmaterial stets durch Addition an polyveresterte Malein- oder Fumarsäure eingeführt. Es handelt sich also um Polyester der Äthyleniminobornsteinsäure, deren Vernetzungsprodukte nach folgendem, stark schematisierten Bild aufgebaut sein müssen:



Die Herstellung dieser Harze als Makromolekül geschieht also in zwei Aufbauschritten. Der erste besteht in der Gewinnung des ungesättigten Polyesters als Vorkondensat vom durchschnittlichen Molekulargewicht 1000-5000. Die Anlagerung des Äthylenimins verläuft als polymeranaloge Reaktion ohne Erhöhung des Polymerisationsgrades. Der zweite Aufbauschritt besteht dann in der Polymerisation der eingebauten Äthyleniminogruppen, die zur Vernetzung führt.

Die Herstellung ungesättigter Polyester ist seit langem bekannt und eingehend untersucht ⁴⁾. Ziel der von uns gesuchten Abbaumethode soll sein, Aussagen über den zweiten Aufbauschritt zu gewinnen. Dazu ist nötig, das Polyäthylenimin-"Rückgrat" - ob N-substituiert oder nicht - aus dem Riesenmolekül des Harzes herauszuschälen und der Untersuchung in Lösung zugänglich zu machen. In ähnlicher Weise haben vor einigen Jahren K. Hamann und seine Schule ⁵⁾ die mit Styrol vernetzten ungesättigten Polyester untersucht.

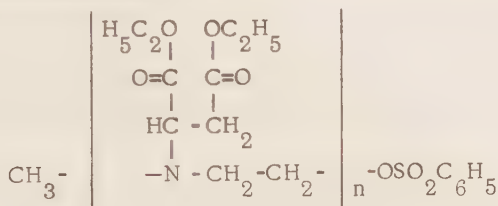
Gelingt es, die Äthyleniminopolyester-Harze nur an den Esterbindungen zu spalten, alle übrigen Bindungen aber intakt zu lassen, so sollten Poly-äthylenimino-bernsteinsäure oder ihre Salze entstehen.



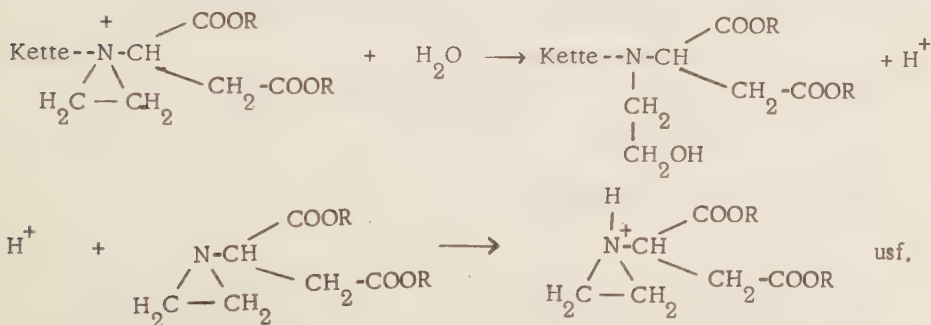
Da diese Poly-aminodicarbonsäure noch nicht bekannt ist und da ja gleichzeitig kontrolliert werden soll, ob die vorgesehene Abbaureaktion wirklich polymeranalog verläuft und auch sonst die Forderungen 1-4 auf Seite 1 erfüllt, schien es ratsam, die Reaktionen an einer möglichst einfachen und übersichtlichen Modellsubstanz zu erproben, die außerdem löslich sein muß. Als solche kommt ein vernetztes Harz nicht in Frage, sondern nur ein Linearpolymerisat. So wird als Modellsubstanz der Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester verwendet.

Das Monomere wird durch Anlagerung von Äthylenimin unter der Katalyse von methanolfreiem Natriummethylat an Malein- oder Fumarsäure-ester erhalten ⁶⁾. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 103-105°/0,4 Torr,

löslich in organischen Lösungsmitteln und Wasser. Zur Polymerisation wird der Äthyleniminobbernsteinsäurediäthylester in Mengen von 10 g mit 1 Mol% Benzolsulfonsäuremethylester unter den gleichen Bedingungen wie bei der Vernetzung der Polyester (70 Std., 50°; 24 Std., 100°) umgesetzt. Das resultierende Polymere ist eine gelb-braune, klare, sehr zähflüssige Substanz, löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther, unlöslich in Wasser. Es besitzt die folgende Struktur, doch besteht über die Endgruppen noch keine Sicherheit:



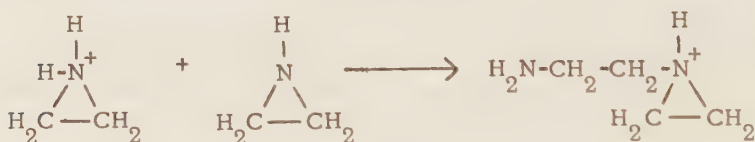
Bei der verwendeten Starterkonzentration sollte der Durchschnittspolymerisationsgrad bei 100 liegen. Der osmometrisch in Benzol bestimmte Polymerisationsgrad beträgt für den rohen Polyäthyleniminobbernsteinsäurediäthylester 8-12, nach Umfällen aus Chloroform durch Petroläther unter Wiedergewinnung von 90 % der Substanz maximal 36. Da ausgeschlossen ist, daß 2/3 der eingesetzten monomeren Moleküle unverändert geblieben sind, müssen Kettenübertragungsreaktionen vorliegen, wie sie von G. D. Jones ⁷⁾ schon einmal für die Polymerisation des freien Äthylenimins vorgeschlagen worden sind:



Der Wasserbedarf für eine solche Übertragungsreaktion ist sehr gering; er beträgt in unserem Fall 2 Mol Wasser auf 100 Grundmoleküle (bei einem Polymerisationsgrad von 33). Das sind $\frac{2 \cdot 18 \cdot 100}{100 \cdot 215} = 0,17\%$. Es ist ferner bekannt, daß Äthylenimin durch Wasser und Wärme (130°) polymerisierbar ist 3).

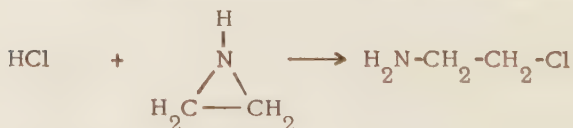
III. Mechanismus der Polymerisation

Bisher sind als Starter für die Polymerisation des Äthylenimins durchwegs Säuren, keine Alkylierungsmittel untersucht worden. Sicher festgestellt ist, daß eine "echte" Polymerisation vorliegt im Sinne der folgenden Reaktion:

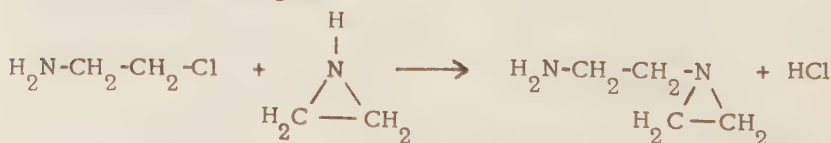


usf.

also keine Polykondensation, die dadurch zustande kommen könnte, daß der Starter, beispielsweise HCl, mit dem Äthylenimin reagiert nach



das sich weiter umsetzt gemäß

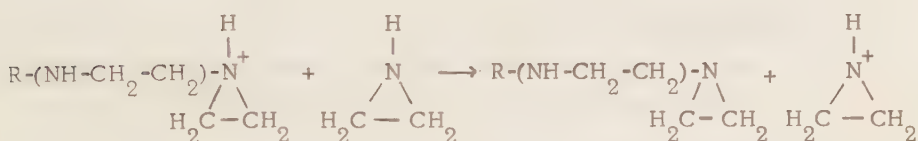


usf.

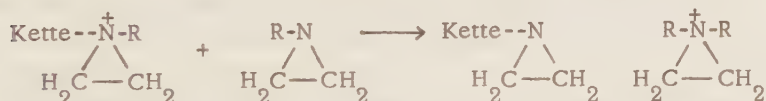
Die Polymerisation ist eine Additions-Polymerisation ähnlich der radikalischen Vinylpolymerisation ³⁾. Im Unterschied jedoch zu dieser nimmt der Durchschnittspolymerisationsgrad beim Äthylenimin mit der Länge der Reaktionszeit zu, wie bei einer Polykondensation.

(Bei der Vinylpolymerisation gilt $\frac{V_{\text{Polymerisation}}}{V_{\text{Abbruch}}} = \bar{P}$.

Dieses Verhältnis bleibt schon nach geringem Umsatz konstant) Darüber hinausgehende, genauere Vorstellungen über den Polymerisationsablauf bei N-substituierten Äthyleniminen - W.G. Barb diskutiert für das Äthylenimin auf Grund der angenommenen Basizitätsgleichheit des Stickstoffes im Monomeren und im Polymeren ein Protonen-Übertragungs-gleichgewicht ³⁾



ähnlich der Radikalübertragung bei der Vinylpolymerisation, dem bei N-substituierten Äthyleniminen ein Carboniumion-Übertragungs-gleichgewicht ⁸⁾



entsprechen sollte - sind wegen des geringen Materials wohl noch mit einiger Unsicherheit behaftet.

IV. Versuche zur Darstellung der Poly-äthylenimino-bernsteinsäure oder ihrer Salze durch Verseifung des Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylesters

A. Die Verseifung mit Kaliumhydroxid:

Als Lösungsmittel werden Benzylalkohol, Methanol, Methanol/Wasser und Wasser untersucht. Die Verseifung wird jeweils im siedenden Lösungsmittel durchgeführt; mit Methanol/Kaliumhydroxid werden auch Versuche im Bombenrohr bei höherer Temperatur unternommen.

Die Bedingungen sind:

1. Benzylalkohol/KOH/205° (10 g Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester/10 g KOH/200 ccm Benzylalkohol, 20-50 Stdn.)
2. Methanol/KOH/im Rohr (150-200°) (1,75 g Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester/3,0 g KOH/60 ccm Methanol, 20-50 Stdn.)
3. Methanol/KOH/65° (1,75 g Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester/3,0 g KOH/60 ccm Methanol, 40-50 Stdn.)
4. Verseifung nach 3, dann Nachverseifung nach Zusatz von 100 ccm Wasser/1 g KOH, nachdem 100 ccm Methanol abdestilliert wurden (Verseifung 40 Stdn., Nachverseifung 20-30 Stdn.)
5. Wasser/KOH/100° (2 g Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester/5 g KOH/120 ccm Wasser, 45 Stdn.)

ad 1 und 2. Das anfänglich in Benzylalkohol bzw. Methanol lösliche Polymerisat fällt mit zunehmenden Kaliumgehalt als Salz aus und entzieht sich damit weiterer Verseifung. Außerdem findet starke Eliminierung von Fumarsäure statt. In Benzylalkohol und in Methanol bei 200° im Bombenrohr werden 50 % Fumarsäure eliminiert.

ad 3. Arbeitet man in siedenden Methanol, so nimmt die Eliminierung ab. Es läßt sich aber, da wie gesagt das Polymere mit einem bestimmten Kaliumgehalt ausfällt, keine vollständige Verseifung erreichen. So enthält eine Verseifungsprobe nach 58 Stdn. noch 23,5 % des ursprünglich vorhandenen Äthoxyls.

ad 4. Mit der Abnahme der Löslichkeit des Verseifungsproduktes in Methanol bzw. Benzylalkohol nimmt seine Wasserlöslichkeit zu. Das in Methanol anverseifte Polymerisat ist klar wasserlöslich. Dementsprechend ist die Verseifung fast vollständig. Eine Probe enthält nach 40 Stdn. Verseifung in Methanol und 30 Stdn. Nachverseifung in Wasser noch 2 % des Äthoxyls.

ad 5. Der Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester ist in Wasser unlöslich, wird aber mit steigendem Verseifungsgrad löslicher. Diese Methode liefert die besten Ergebnisse. So enthält eine Probe nach 44 Stdn. Umsetzung, wobei am Schluß eine klare Lösung vorliegt, noch 0,6 % des Äthoxyls. Die Fumarsäure-Eliminierung beträgt 20 %.

B. Die Verseifung mit azeotroper wässriger Salzsäure:

Da offensichtlich ist, daß eine alkalische quantitative Verseifung ohne eine mehr oder minder große zu Fumarsäure führende Eliminierung nicht möglich ist, wird untersucht, ob bei saurer Verseifung die unerwünschte Eliminierung unterbleibt. Der Siedepunkt des Azeotrops ist 110° . Es wird der Reaktionskolben mit einer Destillationsbrücke verbunden, die Salzsäure im schwachen Sieden gehalten und der entstehende Alkohol, um das Gleichgewicht zu verschieben, laufend abdestilliert. Die Fumarsäureabspaltung beträgt nach 5 Stdn. bereits 16 %. Die Versuche werden deshalb nicht weitergeführt.

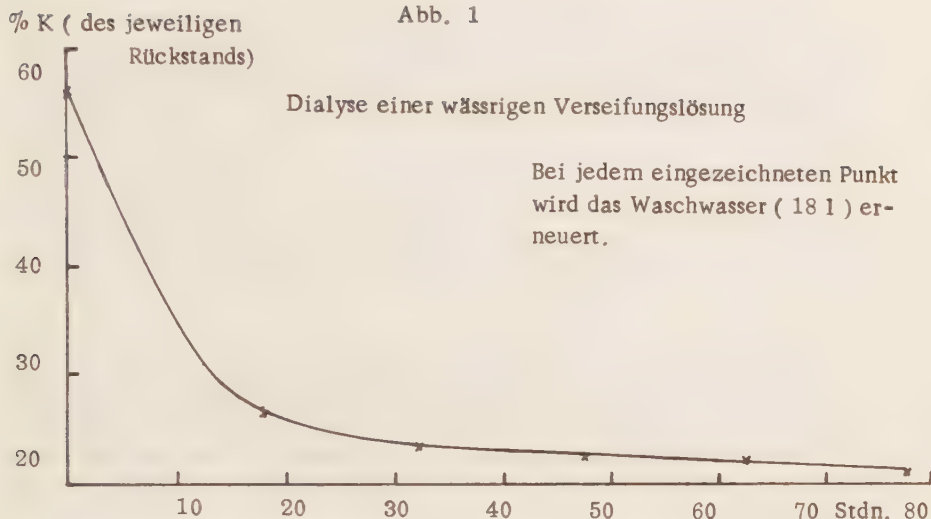
C. Die Reinigung des Produktes der alkalischen Verseifung:

Das Problem ist, das überschüssige Kaliumhydroxid von dem Kaliumsalz der Poly-äthylenimino-bernsteinsäure zu trennen. Eine Trennung durch unterschiedliche Lösungseigenschaften des Verseifungsproduktes und des Kalium-

hydroxids ist nicht möglich. Die bei monomeren Aminosäuren übliche Methode, Ausfällen der Säure am isoelektrischen Punkt, liefert ungenügende Ergebnisse. Erreicht man den isoelektrischen Punkt bei $\text{pH} \sim 3,8$, so fällt die Polysäure in schleimiger Form, praktisch unfiltrierbar, aus. Sie enthält außerdem noch Kalium. Die Reinigung über das Kupfersalz der Polysäure scheitert daran, daß es nicht gelingt, ein Kupfersalz herzustellen, dessen Analyse in irgendeine Übereinstimmung mit der Theorie zu bringen ist. Weiter wird versucht, die Polysäure durch Ionenaustauscher von den anorganischen Bestandteilen zu befreien. Kationenaustauscher ⁹⁾ (Ionenaustauscher Merck I, stark sauer) sind ungeeignet, weil die Polysäure zum Teil in der Säule ausfällt, zum anderen Teil kaliumhaltig durchläuft. Das Ausfallen der Säure läßt sich verhindern, wenn man die Säule bei 70° hält, die durchlaufende Substanz enthält jedoch immer Kalium. Es gelingt auch nicht, das Polysäureanion an einem Anionenaustauscher ¹⁰⁾ (Ionenaustauscher Merck III, stark basisch) zu fixieren, um dadurch eine Trennung zu erreichen. Der Grund für das Versagen der in der Chemie der Aminosäuren bewährten Methode mag darin liegen, daß die Moleküle der Polysäure zu groß sind, um in die Poren der Austauscher einzudringen und die austauschfähigen Punkte zu erreichen.

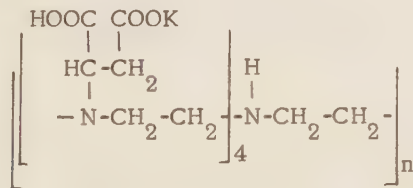
Die Reinigung der Polyaminosäure gelingt schließlich durch die Dialyse. Man verwendet einen Cellophanschlauch (Porenweite $25-80 \text{ \AA}$) oder einen Zweikammerdialysator (als Membran Ultracellafilter "allerfeinst", Porenweite $50 \text{ \AA}$) und dialysiert gegen destilliertes Wasser. Da die stark alkalische Verseifungslösung direkt zur Dialyse eingesetzt wird, läßt sich deren Fortschreiten sehr schön an der pH-Änderung verfolgen. Genauer wird der Verlauf durch die gravimetrische Bestimmung des Kaliums als Kaliumsulfat kontrolliert. Verfolgt man die Abnahme des Kaliumgehaltes einer wässrigen Verseifungslösung bei der Dialyse (Abb. 1), so erkennt man, daß das überschüssige Kaliumhydroxid sehr schnell abwandert und daß mit abnehmen der Kaliumkonzentration - wobei die Konzentration an freien Kaliumionen bestimmt ist durch das Hydrolysegleichgewicht des Di-kaliumsalzes der Poly-äthylenimino-bernsteinsäure - die Dialysiergeschwindigkeit abnimmt, was ja auch zu erwarten ist.

Abb. 1



Die Dauer einer Dialyse ist natürlich abhängig von der Menge des Dialysiergutes bzw. seiner Konzentration in der Dialysierlösung und der Häufigkeit des Wasserwechsels beim Schlauch bzw. der Fließgeschwindigkeit des Wassers im Dialysator. Es wird dialysiert, bis die gereinigte Lösung den pH-Wert 6-7 erreicht. Dampft man nun im Vakuum ein, so bleibt eine schwach gelbe, hygroskopische Substanz zurück, deren Analyse einigermaßen mit der des Monokaliumsalzes der Poly-äthylenimino-bernsteinsäure übereinstimmt, wenn berücksichtigt wird, daß 20 % Fumarsäure-Eliminierung beobachtet worden ist.

Berechnet man die Analysen für die Formel



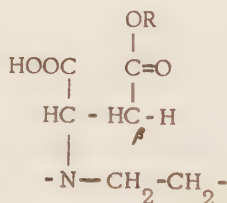
so ergibt sich:

(C₂₆H₃₇N₅O₁₆K₄)_n Ber. C 37,55 H 4,45 N 8,43 K 18,85 OC₂H₅ O
 Gef. C 37,10 H 4,42 N 7,89 K 20,81 OC₂H₅ O,40

Der Kaliumwert liegt zu hoch. Woran das auch liegen mag, jedenfalls erweist sich diese Substanz mit einem Kaliumgehalt von etwa 20.8 % und einem Stickstoffgehalt von etwa 8.0 % als reproduzierbar. Die Ausbeuten betragen 85-96 %, berechnet auf obige Formel.

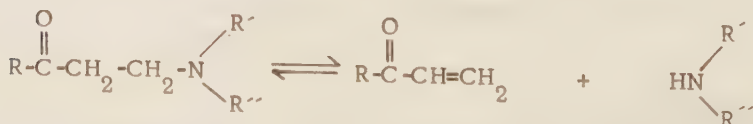
V. Die Fumarsäure-Eliminierung

Die im Verlauf aller Verseifungsreaktionen auftretende Eliminierung liegt nicht gerade in der ursprünglichen Absicht der Arbeit. Betrachtet man die Grundeinheit des Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylesters, so erkennt man, daß der zum Stickstoff β -ständige Wasserstoff durch die Ester-carbonylgruppe



acidifiziert wird, wodurch die Ablösung des Protons und damit des Amins erleichtert wird.

Analog verlaufen Amin-Eliminierungen¹¹⁾ aus Verbindungen, die durch Mannichkondensation entstanden sind und die dieselbe Gruppierung enthalten wie die Poly-äthylenimino-bernsteinsäure und ihre Derivate.



Abspaltung und Anlagerung bei Mannichbasen stehen in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht, das durch Temperaturerhöhung auf die Seite der Spaltung verschoben wird ¹²⁾. So lassen sich beispielsweise präparativ Olefine durch thermische Zersetzung der trockenen Hydrochloride von Mannichbasen darstellen ¹³⁾. Mannichbasen aus monoalkylierten Malonestern, Formaldehyd und sekundärem Amin liefern beim Kochen in neutraler Lösung Derivate der Acrylsäure ¹⁴⁾. Die Halbester zersetzen sich bereits beim Stehen ¹⁵⁾. Über den Einfluß von Alkali oder Säure wurde dabei jedoch nichts berichtet.

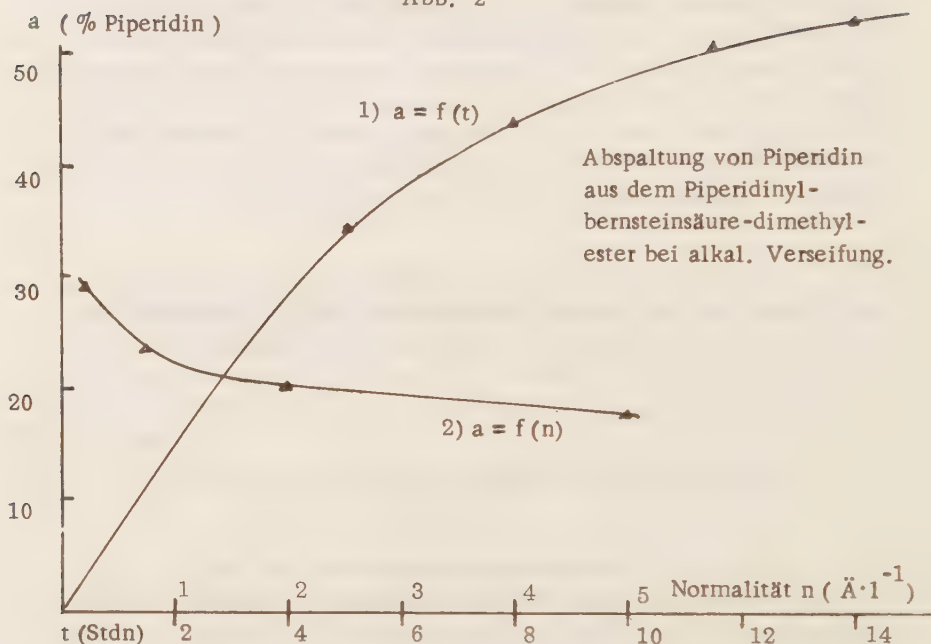
Wir haben deshalb versucht, die Eliminierung von Fumarsäure unter dem Einfluß von Alkali etwas genauer zu betrachten. Als Modells substanz wird Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylester verwendet.

Die Spaltung des Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylesters

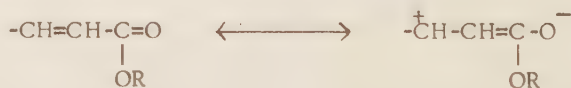
Der Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylester wird mit 8 Mol KOH, in Wasser gelöst, umgesetzt. Konstant bleibt bei den Versuchen das Verhältnis Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylester/KOH. Verändert wird einmal das Verhältnis KOH/H₂O und zum anderen bei konstantem Reaktionsgemisch die Reaktionszeit bei Siedetemperatur. Die Reaktion wird jeweils durch Abschrecken mit Eiswasser beendet, das Piperidin im Vakuum abdestilliert, in n-Salzsäure aufgenommen und diese mit n-Kalilauge zurücktitriert. Während des Abdestillierens findet keine Abspaltung von Piperidin aus dem Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylester mehr statt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt.

Abb. 2



Versuch 1) zeigt, daß die Abspaltung unter konstanten Bedingungen mit der Reaktionsdauer einem Grenzwert zustrebt. Anlagerung des Piperidins an das Michaelsystem



und die Abspaltung des Piperidins aus dem Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylester unter Ausbildung dieses Michaelsystems befinden sich in einem Gleichgewicht. Neben diesen beiden Reaktionen findet aber noch die Verseifung der Estergruppen statt. Mit der Bildung des Carboxylat-anions fällt die ionische Mesomeriestruktur des Michaelsystems weg. Abspaltung und Anlagerung werden erschwert, die Anionen beteiligen sich kaum mehr am Gleichgewicht.

In diesem Sinn muß man wohl auch das Ergebnis von Versuch 2)
- mit steigender Normalität der Lösung nimmt die Abspaltungsgeschwindigkeit ab - deuten. Die alkalische Verseifung von Estern primärer Alkohole ist kinetisch 2. Ordnung; das heißt, mit steigender Hydroxyl-ionen-Konzentration wächst die Verseifungsgeschwindigkeit, es entsteht schneller das der Michael-Mesomerie unfähige Carboxylation, die Eliminierung wird erschwert.

Nach diesen Ergebnissen scheint es aussichtslos, im alkalischen Gebiet eines der beiden Extreme zu verwirklichen: Entweder Verseifung unter Vermeidung jeglicher Abspaltung oder restlose Eliminierung des Fumarsäurerestes und Isolierung des Polyäthylenimins.

Entsprechend diesen Versuchen haben wir auch die Wirkung von Bromwasserstoffsäure und Salzsäure verschiedener Konzentrationen auf den Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylester untersucht. Wegen der komplizierteren Stöchiometrie - so findet z.B. durch die konzentrierteren Säuren Halogenierung des entstandenen Alkohols statt - können die Messungen nur qualitativ ausgewertet werden. Es ergibt sich, daß mit steigender Säurekonzentration die Abspaltung abnimmt. Interessant erscheint, daß bei der Umsetzung von Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylester mit destilliertem H_2O im Bombenrohr bei 130° (24 Stdn.) eine Abspaltung von 85 % eintritt gegenüber einer Abspaltung von nur 10 % beim Erhitzen von trockenem Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylester auf die gleiche Temperatur. Dies spricht dafür, daß es sich bei der Eliminierungsreaktion um eine primär thermische Reaktion unter Beteiligung von Wasser handelt.

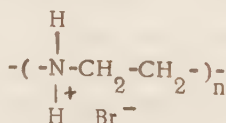
Diese Ergebnisse haben uns zu Versuchen bewogen, die vollständige Eliminierung der Fumarsäure in wässrig-saurer Lösung anzustreben. Dabei kommt der Säure in erster Linie die Aufgabe der Esterspaltung und der Hausnahme des Polyäthylenimins (als Salz) aus dem Gleichgewicht



VI. Abbau des Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-
diäthylesters zum Polyäthylenimin-hydrobromid
oder -hydrochlord

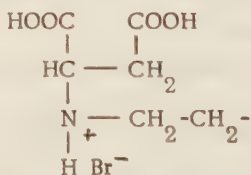
Die - fast - vollständige Abspaltung des Fumarsäurerestes gelingt mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure oder konz. Salzsäure (36.9 %) im Bombenrohr bei 130° innerhalb von 24 Stdn. Die Ausbeuten liegen zwischen 80 bis 90 %. Wie schon gesagt, ist die Abspaltung nur eine fast vollständige, wie sich aus den Analysenwerten errechnen läßt. (Zu den Analyseergebnissen dieser polymeren Salze ist zu sagen, daß die Schwankungsbreite bei wiederholter Verbrennung der gleichen Substanz, auch in verschiedenen Laboratorien, oft größer als die normale Fehlergrenze ist).

Analyse für das Hydrobromid



(C ₂ H ₆ NBr) ₂	Ber.	C 19,35	H 4,84	N 11,28	Br 64,50
	Gef.	C 20,20	H 4,83	N 11,10	Br 61,01

Berechnet man die Prozentzahlen für ein Polymeres, das statistisch auf 19 (C₂H₆NBr)-Gruppen eine Gruppe mit erhalten gebliebenem Bernsteinsäurerest



enthält, so findet man:

Ber.	C 20,35	H 4,78	N 10,78	Br 61,70
------	---------	--------	---------	----------

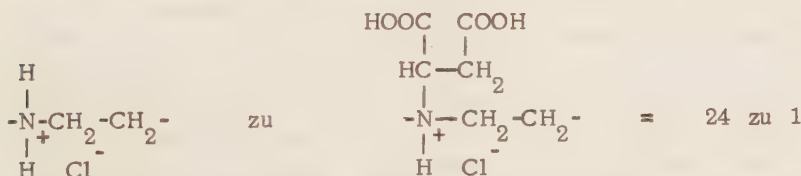
Die Übereinstimmung mit den gefundenen Werten ist befriedigend.

Für das Polyäthylenimin-hydrochlorid ergibt sich:

$(C_2H_6NCI)_n$	Ber.	C 30,20	H 7,55	N 17,62	Cl 44,65
	Gef.	C 30,34	H 7,43	N 17,38	Cl 41,20

Auch hier muß wieder aus dem zu niedrigen Chlorwert darauf geschlossen werden, daß die Fumarsäure nicht restlos abgespalten worden ist.

Im Laufe der Arbeit ist bei den Hydrochloriden am häufigsten der Stickstoffgehalt bestimmt worden. Er schwankt für verschiedene, auf gleiche Art hergestellte Hydrochloride von N = 17,56 % bis 16,6 %. (Mehrere Substanzen wurden zweimal verbrannt. Die Ergebnisse stimmten in der Fehlergrenze überein). Dieser Schwankung entsprechen Hydrochloride, die keine Fumarsäurereste mehr enthalten, bis zu Hydrochloriden mit dem statistischen Verhältnis der beiden Gruppen:



Die Abspaltung dürfte also mit Salzsäure vollständiger als mit Bromwasserstoff verlaufen. Für die weiteren Umsetzungen wird deshalb ausschließlich das Hydrochlorid verwendet.

Zur Verseifung der Esterbindungen ist zu sagen, daß sie sehr rasch verläuft. Aus dem Alkohol entsteht das Äthylhalogenid. Erhitzt man Polyäthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure unter Rückfluß, wobei der Kühler auf 40-45° thermostatisiert wird, um das entstehende Äthylbromid nicht zurückzuhalten - es würde die Temperatur im Reaktionsgefäß zu stark erniedrigen - so beginnt während des Aufheizens mit einem Schlag die Äthylbromidbildung, und zwar so stürmisch, daß der Kühler den aufsteigenden Dampf kaum zu bewältigen vermag. Verflüssigt man das Äthylbromid in einem zweiten Kühler, so erhält man in kurzer Zeit 80 % an Bromid. Hält man 24 Stdn. unter Rückfluß, so findet auch eine sehr weitgehende Eliminierung statt, wie die Analyse des in

78 % Ausbeute isolierten Hydrobromids zeigt:

Gef. C 20.67 H 5.41 N 10.92

Zu der Abspaltung ist noch zu sagen, daß diese in dem beschriebenen Ausmaß nur mit konzentrierten Säuren gelingt, abweichend vom Befund am PiperidinyI-bernsteinsäure-dimethylester.

VII. N-Benzoyl-polyäthylenimin

Polyäthylenimin-hydrochlorid und -hydrobromid sind farblose bis leicht bräunliche, pulvrige Substanzen. Sie sind hygroskopisch, lösen sich in Wasser zu einer bräunlichgelben Lösung, die den pH-Wert von 3-4 aufweist, und sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Diese Eigenschaften machen die Salze des Polyäthylenimins wie auch das Polyäthylenimin selbst zur Durchführung der weiter geplanten Versuche denkbar ungeeignet. Wir haben deshalb versucht, gut definierte, wasserunlösliche, dafür aber in organischen Lösungsmitteln lösliche Derivate des Polyäthylenimins herzustellen.

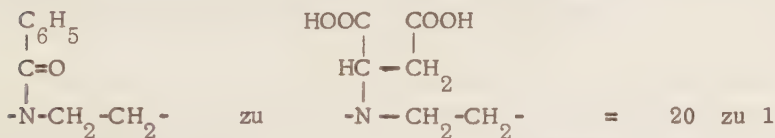
Als Derivate sind beschrieben das N-Acetyl-¹⁶⁾, N-Benzoyl-⁷⁾ und N-Tosyl¹⁶⁾ -polyäthylenimin. Davon scheidet die N-Acetylverbindung wegen ihrer Wasserlöslichkeit aus. Die Polybenzoylierung des Polyäthylenimins verläuft nach W. Kern und E. Brenneisen¹⁶⁾ nicht quantitativ. G. D. Jones⁷⁾ scheint jedoch keine Schwierigkeiten gehabt zu haben. Auch uns ist die quantitative Benzoylierung gelungen, und wir haben deshalb die weitere Untersuchung des Abbauprodukts an seinem Polybenzoylderivat durchgeführt, sind aber nachträglich der Meinung, daß das Tosylderivat wegen seiner Löslichkeit in Benzol geeigneter gewesen wäre (siehe S. 31)

Zur Darstellung des Poly-benzoyl-äthylenimins wird zunächst das Polyäthylenimin durch Natronlauge aus der wässrigen Lösung der Hydrohalogenide

ausgefällt. Zur Sicherheit führen wir eine zweimalige Benzoylierung mit Benzoylchlorid durch, einmal in Natronlauge und das zweite Mal in Pyridin. Die Ausbeute beträgt 85-90 %. Das Benzoylprodukt ist ein farbloses bis schwach bräunliches Pulver und ist löslich in Chloroform oder Pyridin. Nicht übereinstimmend mit unseren Befunden ist die von Jones ⁷⁾ angegebene Löslichkeit in Alkoholen und Dioxan. Die Analysen stimmen, bis auf immer etwas zu niedrige Kohlenstoffwerte, gut mit der Theorie überein, z.B.:

$(C_9H_9NO)_n$	Ber.	C 73,45	H 6,12	N 9,52	O 10,88
	Gef.	C 71,62	H 6,16	N 9,52	O 10,83

Für ein Verhältnis der Gruppen



errechnet sich: C 72,0 %, H 6,10 %, O 12,40 %, N 9,49 %, so daß hier eine Entscheidung über das Ausmaß der Abspaltung auf Grund der sich widersprechenden C- und O-Werte nicht möglich ist. Auf die weiteren Untersuchungen mit dem Benzoylprodukt dürfte dies ohne Einfluß sein.

Mit dem N-Benzoyl-polyäthylenimin liegt ein Abbauprodukt vor, das alle gestellten Anforderungen erfüllt. Es entsteht in übersichtlicher Reaktion in 80 % Ausbeute, bezogen auf den Poly-äthylenimino-bernsteinsäurediäthylester. Die 20 % Verlust dürften fast ausschließlich niedermolekulare Anteile sein, da bei beiden Reaktionsschritten Fällungsreaktionen vorkommen, wobei die schlechter löslichen, langkettigen Moleküle zuerst ausfallen: Bei der Fumarsäure-Abspaltung fällt das Polyäthylenimin-hydrohalogenid in der konzentrierten Halogenwasserstoffsäure aus, bei der Benzoylierung wird aus Pyridinlösung durch Wasser gefällt. Der als Ausgangsmaterial

verwendete Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester, der zum Vergleich herangezogen wird, wird jeweils durch Fällern mit Petroläther aus Chloroform gereinigt, wobei 85 % wiedergewonnen werden, so daß die Substanzverluste beim Abbauprodukt und bei der Reinigung des Ausgangsmaterials durch Umfällung etwa gleich groß sind. Zur Kontrolle des polymeranalogen Abbaus sollen die Molgewichtverteilungen von Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester und N-Benzoyl-polyäthylenimin ermittelt und verglichen werden.

VIII. Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungsfunktionen von Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester und N-Benzoyl-polyäthylenimin nach der Baker-Williams-Methode

Es ist Kennzeichen eines Stoffes, der durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition entstanden ist, daß er "polymolekular" ist, d. h. einheitlich ist in Bezug auf eine für jedes Polymere charakteristische Grundeinheit, aber uneinheitlich in Bezug auf die Zahl der aneinandergeknüpften Grundeinheiten. Ein Polymerisat ist ein Gemisch von Verbindungen gleicher Summenformel (wenn man den Einfluß der Anfangs- und Endgruppe außer acht läßt) und verschiedenem Molekulargewicht. Es kann in diesem Gemisch jeder Polymerisationsgrad, nur begrenzt durch Wahrscheinlichkeitsbeziehungen, die Rücksicht nehmen auf Reaktionsmechanismus und Darstellungsbedingungen, vorhanden sein. Von jedem Polymerisationsgrad P_x ist eine bestimmte Menge m_x in dem polymolekularen Gemisch enthalten. Ermittelt man für jedes P_x das entsprechende m_x , so ist damit das Polymerisat eindeutig charakterisiert. In der Praxis ist dieses Ziel nur annähernd zu erreichen, da auch bei bestmöglicher Trennung keine Fraktion erhalten wird, die in Bezug auf den Polymerisationsgrad einheitlich ist. Jede Fraktion ist noch ein polymolekulares Gemisch, aber mit einer sehr viel engeren Verteilung, so daß der bestimmte Polymerisationsgrad P_x der Durchschnittspolymerisationsgrad der Fraktion ist. Wenn die Verteilung in den

Fraktionen genügend eng ist, fällt der dadurch entstehende Fehler in die Messgenauigkeit.

Der Durchschnittspolymerisationsgrad des unfraktionierten Polymerisates genügt also nicht zur genauen Kennzeichnung, weil die Streuung der Polymerisationsgrade nicht erfaßt ist. Ein gewisses Maß für die Breite der Streuung erhält man aus der von G. V. Schulz ¹⁸⁾ definierten Uneinheitlichkeit

$$U = \frac{\text{Gewichtsdurchschnitt } \overline{P}_w}{\text{Zahldurchschnitt } \overline{P}_n} - 1.$$

Je größer U ist, umso breiter ist die Verteilung. U liegt im allgemeinen zwischen 0.5 und 1, bei unserem N-Benzoyläthylenimin ist, wie später angeführt, $U = 0.65$ (siehe S. 52)

Die Möglichkeit, einen polymolekularen Stoff in einzelne, annähernd einheitliche Teile zu zerlegen, ist gegeben, weil die Löslichkeit innerhalb einer polymerhomologen Reihe mit steigender Kettenlänge abnimmt. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten diesen Effekt auszunützen: Das fraktionierte Lösen und das fraktionierte Fällern.

Die bisher meist verwendete Methode ist die fraktionierte Fällung. Es wird dabei so verfahren, daß die Substanz gelöst, die Lösung mit Fällungsmittel versetzt wird, bis eine bleibende Trübung bleibt, dann wird einige Grade erwärmt, bis die Trübung verschwindet und dann im Thermostaten wieder auf die Fälltemperatur gebracht. Der Niederschlag wird abgetrennt, erneut gelöst und mit weniger Fällungsmittel wie oben gefällt. Der jetzt anfallende Niederschlag ist Fraktion 1, die Filtrate werden vereinigt und entsprechend die 2. Fraktion ermittelt. Der Nachteil der Methode ist der sehr große Zeitaufwand.

Beim fraktionierten Lösen ist das Problem, die tatsächliche Einstellung des Lösungsgleichgewichtes zwischen Lösungsmittel und Polymerisat zu erreichen, da dem Lösungsmittel ja nur die äußerste Schicht des Poly-

merisates unmittelbar zugänglich ist. Die besten Ergebnisse mit dieser Methode werden erzielt, wenn man das Polymerisat als dünnen Film auf Folien aufzieht und dann fraktioniert extrahiert ¹⁹⁾.

1956 wurde von C.A. Baker und R.J.P. Williams ¹⁷⁾ ein Fraktionsverfahren beschrieben, das beide Methoden vereinigt und obendrein kontinuierlich verläuft. Die Methode beruht darauf, daß das Polymerisat durch ein Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemisch, das an Lösungsmittel ständig reicher wird, kontinuierlich extrahiert wird, wobei die Extraktion so langsam verlaufen muß, daß in jeder Phase eine gesättigte Lösung vorliegt. Diese gesättigte Lösung wandert durch eine Säule mit einem konstanten, negativen Temperaturgradienten. Durch die Abkühlung tritt Übersättigung ein, ein Teil des Polymerisates fällt aus, wird vom nachfolgenden, an Lösungsmittel reicheren Gemisch wieder gelöst, weiter unten erneut ausgefällt usw. Vorbedingung ist ein positiver Löslichkeitskoeffizient des Polymerisates. Außerdem muß das Fällungs-Lösungsgleichgewicht zur Bildung zweier flüid-der Phasen führen, da kristalline Anteile eine sehr viel schlechtere Löslichkeit haben und die Gleichgewichtseinstellung gestört ist. Durch die Möglichkeit, sowohl den Konzentrationsgradienten als auch den Temperaturgradienten fast beliebig fein einstellen zu können, ist dies die schärfste zur Zeit bekannte Fraktionierungsmethode. Die von uns verwendete Apparatur entspricht ziemlich genau einer von J.W. Breitenbach ²⁰⁾ beschriebenen Modifizierung des ursprünglichen Vorschlags von C.A. Baker und R.J.P. Williams. Sie ist im experimentellen Teil beschrieben.

Der Polymerisationsgrad bzw. das Molekulargewicht der einzelnen Fraktionen soll viskosimetrisch bestimmt werden. Die Viskositätsbestimmung zur Ermittlung des Molekulargewichtes ist nur sinnvoll, wenn zwischen Viskosität und Molekulargewicht eine bekannte Abhängigkeit besteht, die mit einer absoluten Methode geeicht werden kann. Diese Abhängigkeit ist für Linearpolymere - eine Voraussetzung, die bei den hier vermessenen Substanzen erfüllt sein dürfte - gegeben durch das Viskositätsgesetz ²¹⁾

$$[\eta] = K \cdot p^a$$

$$c \rightarrow 0$$

$$G \rightarrow 0$$

wobei $[\eta]$, die Viskositätszahl, gegeben ist als

$$\frac{\eta - \eta_L}{\eta_L} \cdot c$$

wenn η die gemessene Viskosität der Lösung, η_L die des Lösungsmittels ist und c die Konzentration der Lösung, angegeben meistens in $\text{g} \cdot \text{ccm}^{-1}$. K ist eine Konstante, P der Polymerisationsgrad, a eine Konstante, G der Geschwindigkeitsgradient in der Kapillare des Viskosimeters. Durch eine absolute Molekulargewichtsbestimmung (z.B. osmotisch) müssen K und a bestimmt werden, um für jedes η das zugehörige P angeben zu können, a erhält man als Steigung einer Geraden, die sich bei Gültigkeit des Gesetzes ergibt, wenn man $\log \eta$ gegen $\log P$ aufträgt, da das Viskositätsgesetz logarithmiert die Form hat:

$$\log \eta = \log K + a \cdot \log P$$

$\log K$ ist durch den Ordinatenabschnitt der Geraden gegeben. Diese Gerade ermöglicht die Bestimmung des Molgewichtes bzw. des Polymerisationsgrades aus den Viskositätszahlen.

Das Viskositätsgesetz ist definiert für $c \rightarrow 0$ und $G \rightarrow 0$. Nach G. V. Schulz²²⁾ genügt es bei Stoffen mit nicht zu hohen Polymerisationsgraden, sich auf die Definition einer "konventionellen" Viskositätszahl $Z\eta$ bei einem bestimmten Geschwindigkeitsgradienten (im Bereich von etwa 1000 sec^{-1}) zu beschränken und alle Fraktionen bei diesem Gradienten zu messen. Da auch die Konzentration gegen 0 gehen soll, heißt es von vornherein in verdünnter Lösung zu messen. Die Meßkonzentration muß auf alle Fälle unter der Menge bleiben, die gelöst eine höhere Viskosität als die "Grenzviskosität" aufweisen würde, d.h. es müssen Sol-Lösungen vorliegen, in denen sich die Moleküle kaum beeinflussen, keine Gel-Lösungen. Auf die Konzentration 0 muß aus Messungen der Viskosität bei verschiedenen Konzentrationen extrapoliert werden, was graphisch sehr schön geht, indem man $\eta_{sp}/c = Z\eta$ gegen c aufträgt. Man erhält bei dieser Methode über weite Konzentrationsbereiche Geraden. Der Schnittpunkt mit der $Z\eta$ -Achse gibt die Viskosität für die Konzentration 0.

Bleibt $Z\eta$ konstant, so würde die Gerade parallel zur c -Achse verlaufen, die Bedingung $c \rightarrow 0$ ist bei diesen Konzentrationen bereits erfüllt. Das wurde für den Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester und das N-Benzoylpolyäthylenimin geprüft und bei beiden erweist sich $Z\eta$ im Bereich $c = 0.1$ bis 0.5 Gew. % konstant, so daß die Meßwerte mit 0.3% direkt verwendet werden können (Abb. 3).

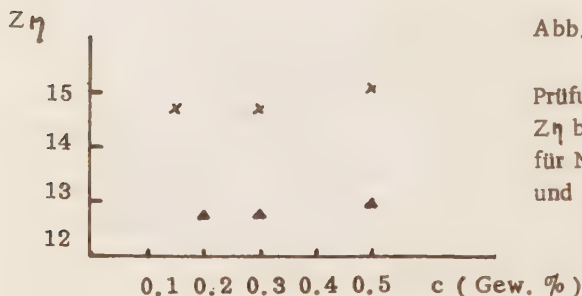


Abb. 3

Prüfung der Konstanz von $Z\eta$ bei versch. Konzentrationen für N-Benzoyl-polyäthylenimin (x) und Poly-äthyleniminoester (Δ).

Darstellung der Verteilungskurven

Nach G. V. Schulz²³⁾ erhält man die sog. integrale Molgewichtsverteilungsfunktion, wenn man die (konventionelle) Viskositätszahl (als einen Meßwert für das Molekulargewicht bzw. den Polymerisationsgrad, es können natürlich auch beispielsweise osmometrisch bestimmte Molgewichte verwendet werden) gegen den summierten Gewichtsanteil J_n jeder Fraktion n aufträgt. Die Summierung erfolgt nach

$$J_n = \sum_{i=1}^{i=n-1} m_i + \frac{1}{2} m_n$$

J_n ist also gegeben durch die Gewichtssumme aller Fraktionen von 0 bis $n-1$, plus die Hälfte der Fraktion n . Diese Verteilungskurven sollen bei Polymerisaten gleicher Verteilung übereinstimmen. Wenn bei 2 Polymerisaten zwar die Verteilungsfunktion die gleiche ist, aber diese beiden

Stoffe verschiedenen Durchschnittspolymerisationsgrad aufweisen, so ist der Verlauf der Verteilungskurven gleichartig, sie sind aber im Koordinatensystem gegeneinander verschoben. Vergleicht man 2 Polymerisate aus verschiedenen Grundbausteinen, so kann auch bei gleicher Verteilungsfunktion eine strukturbedingte Verschiedenheit der Viskosität bei gleicher Kettenlänge einen unterschiedlichen Verlauf der Verteilungskurve vortäuschen. Dadurch werden Abweichungen vom Viskositätsgesetz, das Staudinger²⁴⁾ in der Form ausgesprochen hat: Moleküle gleicher Kettenlänge haben in gleicher Konzentration gleiche spezifische Viskosität, vorgespiegelt. So hat H. Staudinger z.B. beobachtet, daß Ringe in der Kette eine Viskositätssteigerung bewirken²⁵⁾ oder daß Amide eine höhere Viskosität besitzen als ein Kohlenwasserstoff gleicher Kettengliederzahl²⁶⁾. Die Verschleierung der Verteilungsfunktion durch solche Einflüsse läßt sich umgehen²⁰⁾, wenn man die summierten Gewichtsanteile nicht gegen die Viskositätszahl $Z\eta$, sondern gegen die reduzierte Viskositätszahl

$$Z\eta_{\text{red.}} = \frac{Z\eta}{Z\eta_0}$$

aufträgt, wobei $Z\eta_0$ die Viskositätszahl des unfractionierten Polymerisates ist. Dadurch lassen sich Einflüsse des verschiedenen Durchschnittsmolekulargewichtes und von Strukturverschiedenheiten auf die Verteilungsfunktion ausschalten.

So wurden in der beschriebenen Weise der Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester und das aus dem gleichen Polymerisationsansatz dargestellte N-Benzoyl-polyäthylenimin fraktioniert und die integralen Verteilungsfunktionen ermittelt. Die erhaltenen Meßwerte sind in den Abbildungen 4a - e ausgewertet. Die Abbildungen 4a und b zeigen die integralen Verteilungsfunktionen für Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester und Benzoylprodukt aufgetragen gegen die Viskositätszahl, Abb. 4c die gleichen Verteilungskurven, aufgetragen gegen die reduzierte Viskositätszahl und Abb. 4d und e die aus den Kurven der Abb. 4c durch graphische Differentiation erhaltenen differentiellen Massenverteilungsfunktionen, die die Lage der Maxima besser erkennen lassen²⁷⁾.

Abb. 4a

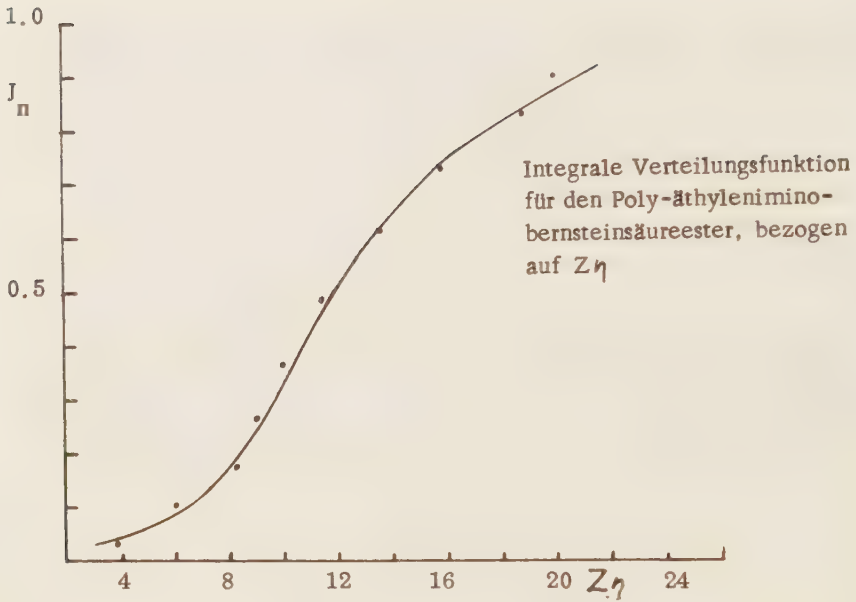


Abb. 4b

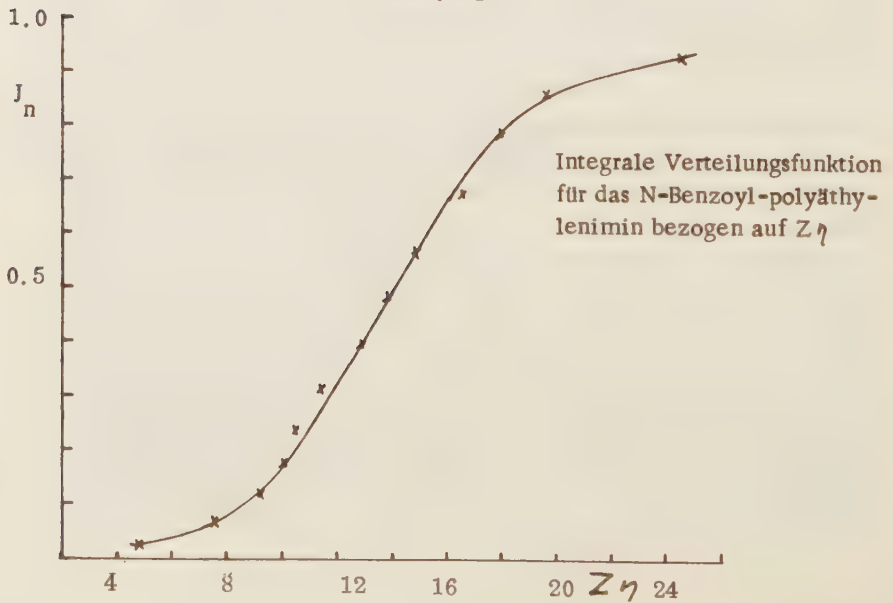


Abb. 4c

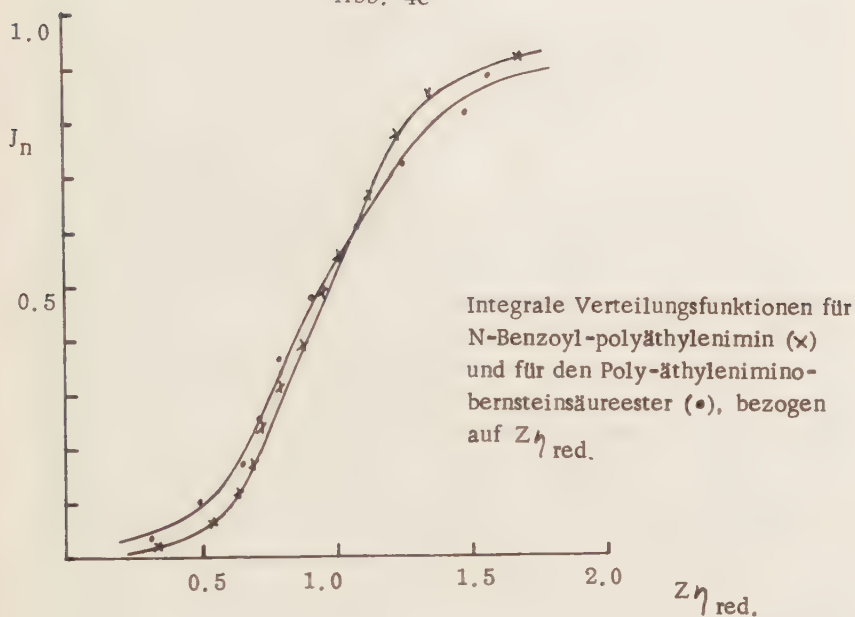


Abb. 4d

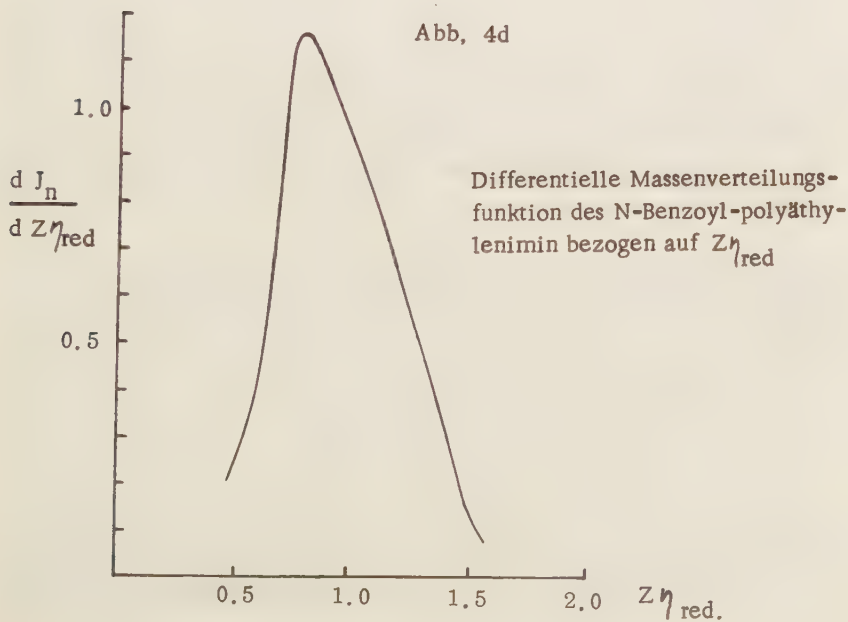
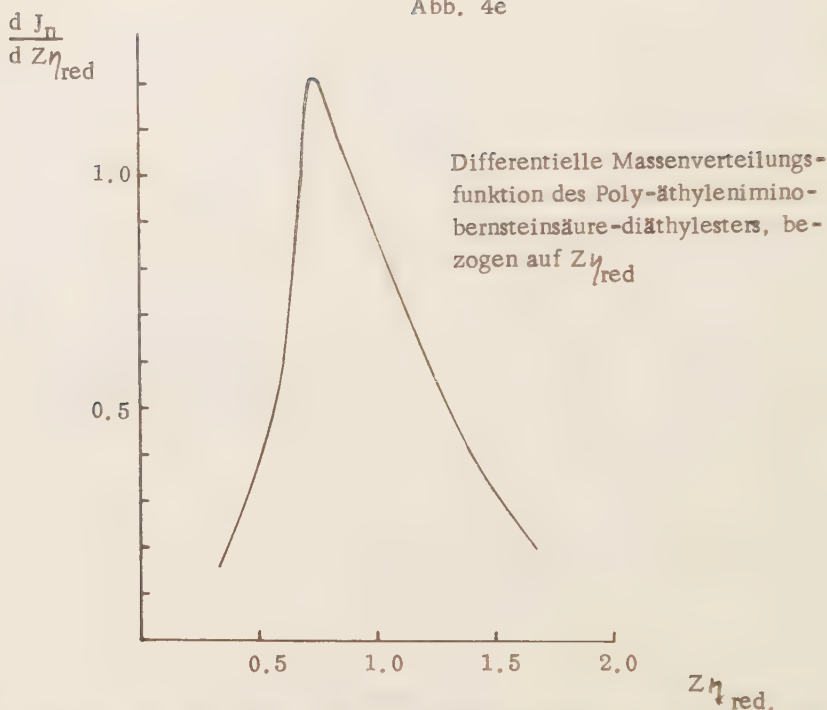


Abb. 4e



Die Kurven 4a - e lassen die Molekulargewichtsverteilung noch nicht unmittelbar erkennen, da nur zum Polymerisationsgrad proportionale Größen auftreten. Es wird jedoch auf die spätere Abb. 9 verwiesen, aus der dieser anschauliche Zusammenhang für das Benzoylprodukt unmittelbar entnommen werden kann.

Die Vollständigkeit einer Fraktionierung und das Vorliegen grober Meßfehler läßt sich nach der "Philippoffschen Regel" ²⁸⁾ kontrollieren, die besagt:

$$\sum \frac{m_i \cdot Z\eta_i}{m_i} = Z\eta_o$$

Es soll also die Summe der Quotienten aus dem Produkt des Gewichts und der Viskositätszahl jeder Fraktion und dem Fraktionsgewicht gleich der Viskosi-

tätszahl des unfractionierten Polymerisates sein. Die $Z\eta$ - Werte der unfractionierten Polymerisate und die auf die beschriebene Weise aus den Fractionierdaten aufsummierten Werte stimmen befriedigend überein, wie aus den Tabellen im experimentellen Teil (s. S. 52-54) hervorgeht.

Um die Reproduzierbarkeit der Fractionierung zu prüfen bzw. um einen Überblick über die Fehlergrenze der Fractionierung zu bekommen, werden die Fractionierungen von Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-di-äthylester und Benzoylprodukt mehrmals wiederholt. Die Unterschiede im Ergebnis sind an der integralen Verteilungskurve weniger gut zu sehen als bei der im folgenden angewandten Methode, die darauf beruht, daß zu jedem Polymerisationsgrad eine bestimmte Gewichtsmenge gehört. Bei gleicher Verteilung muß also auch zu jeder gleichen Gewichtsmenge der gleiche Polymerisationsgrad gehören. Es wird angenommen und später bewiesen (Abb. 8), daß die reduzierte Viskositätszahl dem Polymerisationsgrad proportional ist. Trägt man nun für zwei zu vergleichende Polymere für jeweils gleiche Gewichtsanteile ($J_N = 0.1, 0.2 \dots 0.9$) die entsprechenden, aus der integralen Verteilungsfunktion zu entnehmenden reduzierten Viskositätszahlen gegeneinander auf, so muß bei idealer Übereinstimmung eine Gerade entstehen, die bei gleichem Maßstab mit 45° Neigung durch den Nullpunkt geht. Die Abweichungen von dieser Diagonalen zeigen die Fehler der Methode, Abb. 5, 6, 7, sind solche Diagramme für jeweils 2 Fractionierungen des gleichen Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylesters, des gleichen Benzoylproduktes und für den Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester und das Benzoylprodukt aus Abb. 4. Es zeigt sich bei den Parallelfractionierungen des jeweils gleichen Produktes (Abb. 5 und 6), daß die Unterschiede der $Z\eta$ - Werte bei gleichen J_N bis zu 0.12 Einheiten betragen. Diese Spanne muß als die Fehlergrenze bei dem verwendeten Lösungsmittelpaar Chloroform/Petroläther und der verwendeten Fractioniersäulengröße angenommen werden. Das Lösungsmittel ist dabei aus folgendem Grund verantwortlich für einen Fehler: Die Durchlaufgeschwindigkeit durch die Säule, die durch das Nadelventil reguliert wird, läßt sich bei 2 Fractionierungen nicht ganz gleich einstellen. Solange nun eine Fraction abgenommen wird, verdunstet aus dem Auffangröhrchen Chloroform. Da der Fractionensammler bei jeweils dem gleichen Volumen weiterschaltet, wird bei der geringeren Durchlaufgeschwindigkeit mehr Substanz im Röhrchen sein, da bei der langsameren Tropfgeschwindigkeit mehr verdunstet, bis das notwendige Volumen erreicht ist.

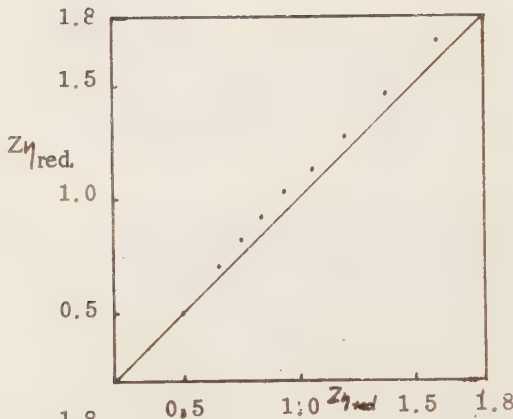


Abb. 5

$Z\eta_{red}$ -Werte
aus 2 Fraktionierungen
des Poly-äthyleniminoesters,
gegeneinander aufgetragen.

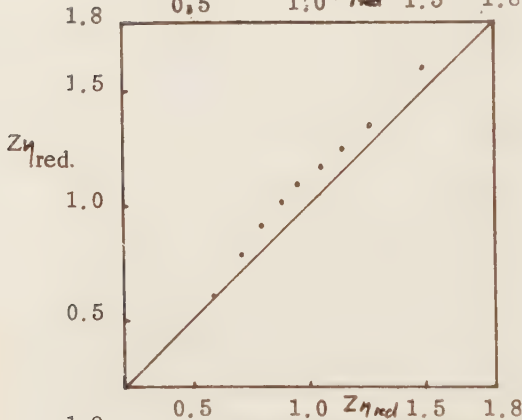


Abb. 6

$Z\eta_{red}$ -Werte
aus 2 Fraktionierungen des
N-Benzoyl-polyäthylenimins,
gegeneinander aufgetragen.

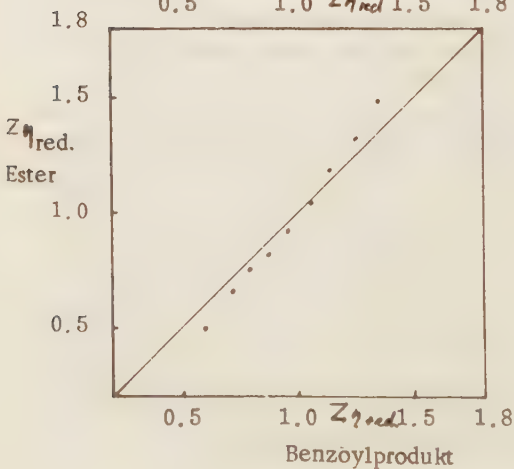


Abb. 7

$Z\eta_{red}$ -Werte
des N-Benzoyl-polyäthy-
lenimins und des Poly-äthy-
leniminoesters, gegeneinander
aufgetragen.

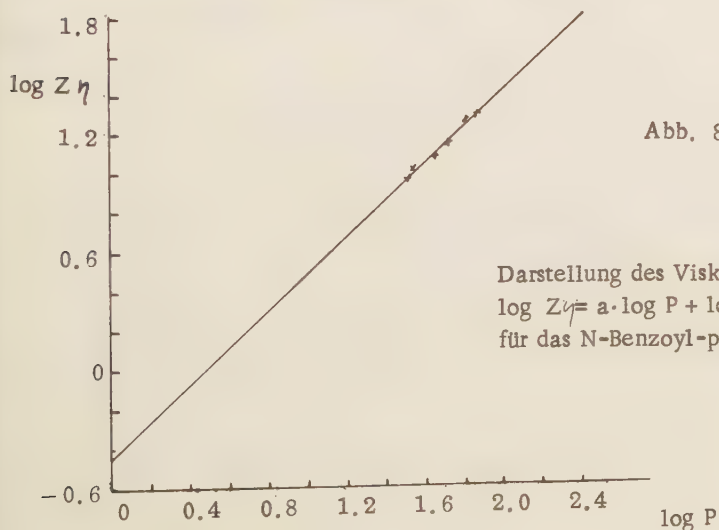
(Die maximale Abweichung
von den theoretischen Geraden
beträgt 0.12 Einheiten.)

Es wäre deshalb vorteilhaft, ein schwerer verdunstendes Lösungsmittel einzusetzen. Bei Verwendung des N-Tosyl- statt des N-Benzoylderivates von Polyäthylenimin könnte Benzol an Stelle von Chloroform genommen werden. Die Größe der Fraktioniersäule ist insofern von Einfluß, als von ihr die Kapazität abhängt. Je kleiner diese ist, umso kleiner sind auch die Einwaagen für die Viskositätsmessungen und umso stärker fallen die Wägungsfehler ins Gewicht.

Betrachtet man das Diagramm Abb. 7, so zeigt sich, daß die Verteilungskurven für Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester und das daraus hergestellte N-Benzoyl-polyäthylenimin innerhalb der Fehlergrenze von 0.12 Einheiten übereinstimmen, daß also der gewählte Abbau polymeranalog verläuft, wenn die Viskosität vom Polymerisationsgrad gesetzmäßig abhängig ist.

Proportionalität von Viskositätszahl und Polymerisationsgrad

Um diese Abhängigkeit zu bestimmen, werden osmometrisch im Dampfdruckosmometer "Mechrolab" die Polymerisationsgrade einzelner Fraktionen des Benzoylproduktes bestimmt. Es werden dabei gleich viskose Anteile verschiedener Fraktionierungen vereinigt, um die notwendigen Substanzmengen zu erhalten. Abb. 8 zeigt das Ergebnis:



$\log Z\eta$ aufgetragen gegen $\log P$ gibt eine Gerade, was die Gültigkeit des Viskositätsgesetzes

$$\log Z\eta = \log K + a \cdot \log P$$

erweist. a ergibt sich aus der Zeichnung als der tang des Neigungswinkels der Geraden: $a = \tan 49^\circ = 0.93$. K ergibt sich zu 0.36 .

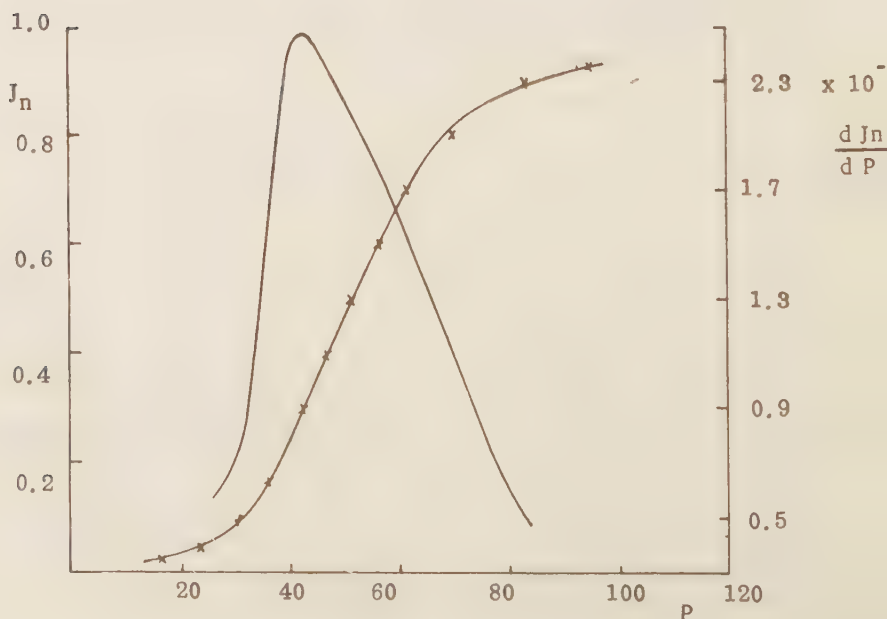
Das Viskositätsgesetz für das N-Benzoyl-polyäthylenimin lautet also:

$$Z\eta = 0.36 \cdot P^{0.93}$$

Mit dieser Formel sind die integrale und differentielle Verteilungskurve des N-Benzoyl-polyäthylenimins berechnet (Abb. 9).

Abb. 9

Integrale und differentielle Verteilungsfunktion des N-Benzoyl-polyäthylenimins bezogen auf P



Die Prüfung des Viskositätsgesetzes am Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester selbst ist in dieser Weise nicht möglich, da die einzelnen Fraktionen keine reproduzierbaren osmotrischen Meßergebnisse liefern. Doppelbestimmungen der gleichen Substanzen ergeben Differenzen bis zu 45 % (bezogen auf den jeweils höheren Wert). Die Gründe liegen wohl zum Teil in den außerordentlich schlechten Trocknungsmöglichkeiten für das zähflüssige Polymere, zum Teil möglicherweise in der Anwesenheit von Produkten aus Nebenreaktionen, die sich durch die gelbe Farbe des Polymeren, die auch bei mehrmaligem Umfällen nicht verschwindet, verraten. Eine weitere Fehlerquelle ist noch die Möglichkeit der thermischen Fumarester-Abspaltung (was auch Einfluß auf die zulässigen Trocknungsbedingungen hat). Dafür spricht, daß die osmotisch bestimmten Polymerisationsgrade einer Meßreihe, bei der jedes Erwärmen bei der Aufarbeitung der Fraktionen vermieden wird, besser mit den Werten des Benzoylpolyäthylenimins übereinstimmen. Versuche, eine Fraktion ohne jedes Erwärmen aufzuarbeiten, das Molgewicht zu bestimmen, dann die Hälfte davon bei 60° und die andere Hälfte bei Raumtemperatur zu trocknen und dann erneut das Molgewicht der beiden Proben zu messen, führen zu keinem Ergebnis, da auch bei peinlich sauberem Arbeiten die zweiten Werte, unabhängig von der Aufarbeitung, immer beachtlich tiefer liegen. Versuche zum UV-spektroskopischen Nachweis der Abspaltung von Fumarester beim Erwärmen des Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylesters scheitern an der Lage des Maximums des Fumarsäureesters (210 m μ), die auch dem Absorptionsmaximum des Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylesters entspricht.

Letzten Endes gehen die Diskrepanzen sicherlich auf die Unmöglichkeit zurück, den zähflüssigen Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester in Mengen von 20 mg, wie sie im Fraktionensammler anfallen, in ähnlich reiner Form zu gewinnen wie das Benzoylpolyäthylenimin. Die Größe des durch niedermolekulare Verunreinigungen verursachten Fehlers bei der osmotischen - d.h. die Moleküle zählenden - Messung zeigt die Rechnung, die ergibt, daß 1 % Verunreinigung vom Molgewicht 100 in einer Substanz vom Molgewicht 8000 einen Fehler von 79 % verursacht. Bei der Viskositätsmessung - die den Gewichtschnitt ergibt - fallen diese 1 % kaum ins Gewicht.

Es ist also nicht möglich, die gesetzmäßige Abhängigkeit der Viskosität vom Polymerisationsgrad für den Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester experimentell zu bestimmen. Es gibt aber eine Möglichkeit, eine solche Gesetzmäßigkeit zu zeigen, ohne die absoluten Werte des Viskositätsgesetzes zu kennen. Diese Möglichkeit beruht auf Überlegungen von C. Mussa²⁹⁾.

Durch die experimentell bestimmte integrale Verteilungskurve ist die Funktion $J_n = f(Z\eta)$ eines Polymerisates bekannt. Um nun das Viskositätsgesetz zu erhalten, von dem vorausgesetzt wird, daß es vom allgemeinen Typ $Z\eta = K \cdot P^a$ ist, muß entweder experimentell $Z\eta = f(P)$ bestimmt werden (z.B. osmotisch) oder aber man muß eine Funktion $J_n = f(P)$ finden. Die Ordinaten der Funktionen $J_n = f(Z\eta)$ und $J_n = f(P)$ sind identisch. Trägt man nun auf doppelt-logarithmischem Papier für jeweils gleiches J_n die Werte $Z\eta$ gegen P auf, so erhält man bei Gültigkeit des Viskositätsgesetzes

$$\log Z\eta = a \cdot \log P + \log K$$

eine Gerade, deren Steigung den Exponenten a ergibt. Solch eine Funktion $J_n = f(P)$ - die theoretische Verteilungsfunktion - kann auf Grund reaktionskinetischer Messungen und Überlegungen^{18,30)} aufgestellt oder empirisch²⁸⁾ gefunden werden.

Im vorliegenden Fall wird versucht, eine Funktion $J_n = f(P)$ zu finden, die in der geschilderten Weise gegen die $Z\eta$ -Werte des N-Benzoyl-polyäthylenimins aufgetragen, eine Gerade bildet mit dem Neigungswinkel $a = 43^\circ$, wie er sich aus den osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen, also aus der Kenntnis der Funktion $Z\eta = f(P)$, ergeben hat. Ist die Verteilung des Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylesters die gleiche wie die des Benzoylproduktes und gilt das gleiche Viskositätsgesetz - nur mit einem Unterschied in der Größe von K , die den strukturellen Verschiedenheiten Rechnung trägt - so sollte beim Auftragen der $Z\eta$ -Werte des Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylesters gegen die P -Werte der für das Benzoylprodukt gefundenen Funktion eine Gerade parallel zu der beim Benzoylprodukt erhaltenen, entstehen.

IX. Die mathematische Beschreibung der Verteilungsfunktionen des N-Benzoyl-polyäthylenimins und des Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylesters

Die qualitative Ähnlichkeit der experimentell erhaltenen Verteilungskurven mit Kurven, wie sie eine Exponentialfunktion

$$J_n = \frac{1}{k!} \int_0^x x^k e^{-x} dx$$

ergibt, die sich für einige Polymeren-Verteilungen, ^{20,30,31)} in jeweils etwas anderer Form, als richtig erwiesen hat, zeigt den Weg in diese Richtung. Dabei bedeutet in dieser Gleichung J_n die summierten Gewichtsbruchteile (im Sinne der Summierung von G. V. Schulz) des Polymeren bis zu einem Polymerisationsgrad P , charakterisiert durch den Parameter x . Dabei ist x allgemein definiert als P/P_0 , wobei P der zu J_n gehörige Polymerisationsgrad sein soll und P_0 ein Parameter, der für das jeweilige Polymere charakteristisch ist. k ist eine positive Zahl.

Die Verteilungsfunktionen von N-Benzoyl-polyäthylenimin und Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester beschreibt - wie Abb. 10 in Form eines "Mussa-Diagrammes" zeigt - in sehr befriedigender Weise die Gleichung

$$J_n = \frac{2}{k!} \int_0^{\infty} x^k e^{-x} dx \quad \text{für } k = 3$$

Die Integration ist zwischen 0 und unendlich nicht ganz korrekt, da ja in der Variablen P enthalten ist, das zwischen 1 und einer großen Zahl definiert ist; also kann x niemals 0 und niemals ∞ sein. Sie wird aber wegen ihrer formalen Vorteile immer angewendet ³²⁾ und ergibt

$$J_n = 2 - \frac{e^{-x}}{3} (x^3 + 3x^2 + 6x + 6).$$

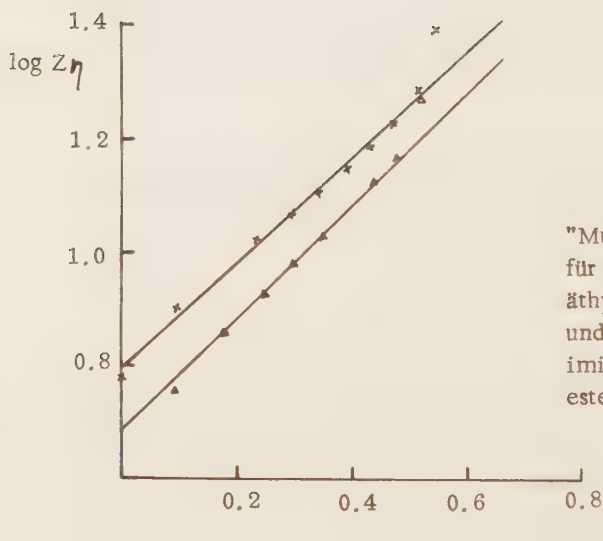


Abb. 10

"Mussa-Diagramm"
für N-Benzoyl-poly-
äthylenimin (x)
und für Poly-äthylen-
imino-bernsteinsäure-
ester. (Δ)

Die zur Herstellung des Diagrammes verwendeten gleichen J_n - Werte umfassen den Bereich $J_n = 0.036$ bis 0.928 für das Benzoylprodukt und $J_n = 0.077$ bis 0.835 für den Poly-äthylenimino-bernsteinsäureester. Die entscheidenden Abweichungen von der Geraden beginnen beim Benzoylprodukt bei $J_n = 0.85$, betreffen also nur die höchstmolekularen 15 %. Für den Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester beginnen die Abweichungen entsprechend dem flacheren Verlauf der integralen Verteilungskurve schon bei 75 %. Da das Endstück der integralen Verteilungsfunktion, in dessen Bereich die Abweichungen liegen, durch den $Z\eta$ -Wert der letzten Fraktion entscheidend bestimmt wird, dieser Messpunkt aber wegen der breiten Verteilung und - eventuell - der mangelnden Reinheit der Fraktion sehr ungenau ist, wird der in diesem Bereich sich ergebende Punkt für die Festlegung der Mussa-Geraden nicht berücksichtigt. Die sich aus den Diagrammen ergebenden Exponenten a betragen für das Benzoylprodukt $a = 0.91$ und für den Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester $a = 0.98$. Durch die osmotische Molgewichtsbestimmung war für das Benzoylprodukt $a = 0.93$ ermittelt worden,

Da die für das N-Benzoyl-polyäthylenimin gefundene theoretische Verteilungsfunktion sich auch für den Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester als gültig erweist und als "Mussa-Diagramm" eine Gerade ergibt, ist sicher, daß auch für den Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester das Viskositätsgesetz in der Form $Z\eta = K \cdot P^a$ gilt. Zu dem Unterschied in der Höhe des Exponenten a ist zu sagen, daß sich die Steigung der "Mussa-Diagramme" zweier Parallel-Fraktionierungen, die im Rahmen der bei den integralen Verteilungsfunktionen festgelegten Fehlergrenze (S. 29) identisch sind, um 0.05 unterscheiden ($a = 0.91$ bzw. $a = 0.96$). Der Exponent a des Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylesters liegt also nur knapp außerhalb der Fehlergrenze, der Unterschied ist praktisch zu vernachlässigen. D. h., die Viskositätsgesetze unterscheiden sich nur in der Größe der Konstanten K . Da dieser Unterschied bei den integralen Verteilungsfunktionen ausgeschaltet wird, indem sie auf die reduzierte Viskosität bezogen werden, geben die Verteilungsfunktionen die wahren Verhältnisse korrekt wieder. Da diese in der gegebenen Fehlergrenze identisch sind, ist erwiesen, daß der durchgeführte Abbau des Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylesters zum Polyäthylenimin-hydrochlorid und dessen Überführung in das N-Benzoyl-polyäthylenimin unter den angegebenen Bedingungen polymeranalog verlaufen.

X. ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSS

Die 24 - stündige Behandlung von Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester mit konz. Salzsäure bei 130° führt nicht nur zur Verseifung der Esterbindungen sondern auch zur praktisch vollständigen Abspaltung von Fumarsäure. Das verbleibende Poly-äthylenimin wird quantitativ ins N-Benzoylderivat überführt. Durch dessen eingehende Untersuchung wird bewiesen, daß Abbau und Benzoylierung polymeranalog verlaufen.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, durch Bestimmung der Molgewichtsverteilung der entsprechenden Abbauprodukte die Vernetzungsreaktion von Äthyleniminopolyestern in Abhängigkeit von der Struktur des Polyesters, der Art des Starters, dessen Menge und der Polymerisationstemperatur zu untersuchen, bzw. die Beziehungen zwischen Vernetzung und Eigenschaften des vernetzten Harzes zu ermitteln. In einem Vorversuch haben wir bereits festgestellt, daß eine wichtige Voraussetzung für eine derartige Untersuchung erfüllt ist: Auch unlöslich, vernetzte Äthyleniminopolyester-Harze werden durch die Behandlung mit konz. Salzsäure in gleicher Weise abgebaut wie die lösliche, lineare Modellsubstanz.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Darstellung des Äthylenimino-bernsteinsäure- diäthylesters 6)

$C_{10}H_{17}NO_4$	(215.0)	Ber.	N 6.51
		Gef.	N 6.70

II. Darstellung des Benzolsulfonsäure-methylesters 33)

III. Darstellung des Poly-äthylenimino-bernstein- säure-diäthylesters durch Polymerisation des Äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylesters mit Benzolsulfonsäure-methylester

Zu 10 g Äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester, der sich in etwa 0.5 cm dicker Schicht in einem Porzellanschälchen befindet, werden aus einer 0.1-ccm-Meßpipette 1 Mol% (= 0.063 ccm) Benzolsulfonsäure-methylester gegeben und schnell gut vermischt. Der Ansatz wird im Trockenschrank 70 Stdn. auf 50° und 24 Stdn. auf 100° erhitzt. Das entstehende Polymerisat ist braungelb, durchsichtig und sehr zähflüssig, löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther, unlöslich in Wasser.

$(C_{10}H_{17}NO_4)_n$	Ber.	N 6.51
	Gef.	N 6.10

IV. Verseifungsversuche am Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester mit Kaliumhydroxid in verschiedenen Lösungsmitteln und unter verschiedenen Bedingungen

a. in siedendem Benzylalkohol

Der Benzylalkohol wird zur Reinigung 3-4 Tage über KOH stehen gelassen und dann destilliert.

10 g (0.0465 Mol) Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester und 10 g (0.178 Mol) Kaliumhydroxid werden in 200 ccm Benzylalkohol gelöst und 20 bis 50 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Im Verlauf dieser Zeit entsteht ein Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird mit Methanol versetzt, der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Die Substanz wird im H.V. über P_2O_5 getrocknet. Sie ist ein sehr hygroskopisches, gelbliches Pulver. Aus 10 g Polymerisat werden in 48 Stdn. 3.2 g Niederschlag erhalten. Löst man ihn in Wasser, so erhält man eine alkalische Lösung; stellt man diese Lösung mit Salzsäure auf pH 3-4 ein, so erhält man einen Niederschlag. Er wird 48 Stdn. bei 60° im H.V. über P_2O_5 getrocknet. Die Analyse ergibt:

$(C_6H_9NO_4)_n$	Ber.	C 45.30	H 5.66	N 8.80
	Gef.	C 40.80	H 5.85	N 8.20

Die Substanz enthält noch Kalium. Sie ist ein bräunlich-weisses Pulver, das sich bei 155° unter Verfärbung und Blasenbildung zu zersetzen beginnt.

Neutralisiert man die alkalische Lösung des Verseifungsniederschlages und versetzt mit einer Kupfer-sulfat- oder -acetatlösung, so erhält man einen blauen Niederschlag. Er ergibt, im Trockenschrank bei 100° oder im

Ölpumpenvakuum über P_2O_5 getrocknet, ein grünes, hygroskopisches Pulver, das sich bei 175° zersetzt. Es ist in der Hitze in Ameisensäure und in Formamid löslich. Zur Reinigung wird in 85-proz. Ameisensäure gelöst und mit Wasser wieder gefällt, wobei 42 % der Substanz zurückgewonnen werden (2.6 g Cu-Salz, gelöst in 180 ccm Ameisensäure und gefällt mit 250 ccm Wasser). Nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur (2 Torr., Abnahme 5.5 %) ergibt die Analyse:

Gef. C 38.48 H 5.02 N 8.41 Cu 15.46

b. in Methanol im Bombenrohr

1.75 g (8.1 mMol) Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester und 3.0 g (53 mMol) Kaliumhydroxid werden, in 60 ccm Methanol gelöst, 28 Stdn. im Bombenrohr bei 175° umgesetzt. Man erhält 1 g Niederschlag; er wird mit Methanol gewaschen und bei 60° im H.V. über P_2O_5 getrocknet und stellt dann ein farbloses Pulver dar, das sich mit neutraler Reaktion in Wasser löst (pH 7-8) und sich bei 270° unter Braunfärbung zu zersetzen beginnt. Die Elementaranalyse ergibt:

Gef. C 29.16 H 2.74 N 2.9 K 31.89

Diese Substanz ist ein Gemisch. Löst man es in Wasser und säuert mit konz. Salzsäure an, so fällt ein Niederschlag aus, der sich als Fumarsäure erweist. Mehr Fumarsäure erhält man, wenn man das Filtrat ausäthert. Insgesamt werden 50 % Fumarsäure isoliert. Die Fumarsäure wird identifiziert durch Misch-Schmelzpunkt und durch den Zersetzungspunkt des über das Fumarsäuredichlorid hergestellten Fumarsäurediamids.

c. in siedendem Methanol

1.75 g (8.1 mMol) Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester und 3.0 g (53 mMol) Kaliumhydroxid werden in 60 ccm Methanol gelöst und 58 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es bildet sich ein Niederschlag, der abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 60° im H.V. über P_2O_5 getrocknet, 1.0 g wiegt. Für das kaliumhaltige Abbauprodukt

ergibt die Analyse:

Gef. N 5.75 OC_2H_5 11.74

Der unverseifte Ester enthält 42 % Äthoxyl.

d. in siedendem Methanol und in siedendem Wasser

2.1 g (9.75 mMol) Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester und 4.2 g (76.5 mMol) Kaliumhydroxid werden in 130 ccm Methanol gelöst und 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann werden 100 ccm Methanol abdestilliert und der Rückstand in 100 ccm Wasser aufgenommen. Es wird noch 1 g KOH zugegeben und weitere 29 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann liegt eine klare Lösung vor, die in einem Meßkolben auf 500 ccm verdünnt wird. 100 ccm dieser Lösung werden in einem Dialysierschlauch (Fa. Kalle & Co., Cellophanschlauch, Porenweite 25-80 Å) in 18 l destilliertes Wasser gehängt, das nach 40 Stdn. erneuert wird. Nach weiteren 24 Stdn. hat die Lösung im Schlauch pH 7. Bringt man sie im Vakuum zur Trockne, so bleiben 300 mg einer schwach gelben, hygroskopischen Substanz zurück. Die Analyse ergibt nach dem Trocknen im H.V. über P_2O_5 :

Gef. N 8.14 K 20.87 OC_2H_5 0.92

Für ein Monokaliumsalz mit 20 % Fumarsäure-Eliminierung (S. 11) errechnet sich:

$(\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}_{16}\text{K})_n$ Ber. N 8.43 K 18.8. OC_2H_5 0.0.

Die Ausbeute, berechnet auf diese Formel, beträgt 92 % d. Th. Die Substanz beginnt sich bei 190° unter Blasenbildung zu zersetzen.

e. in siedendem Wasser

2.0 g (9.3 mMol) Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester und 5.0 g (89 mMol) Kaliumhydroxid werden in 120 ccm Wasser 44 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es liegt eine klare Lösung vor, die auf 500 ccm aufgefüllt wird. 100 ccm dieser Lösung werden im Schlauch gegen zweimal 18 l dest. Wasser dialysiert. Die Gesamtdauer beträgt 42 Stdn., nach 21 Stdn. wird das Wasser gewechselt. Dann hat die Lösung im Schlauch pH 7. Wird das Wasser entfernt, bleiben 300 mg einer gelben, hygroskopischen Substanz zurück, die sich ab 190° zersetzt. Vergleicht man die gefundenen Analysenwerte mit den für das Monokaliumsalz bei 20% Fumarsäure-Eliminierung berechneten, so ergibt sich:

$(C_{26}H_{37}N_5O_{16}K)_n$	Ber.	C 37.55	H 4.45	N 8.43	K 18.85	OC ₂ H ₅ O.O
	Gef.	C 37.10	H 4.42	N 7.89	K 20.81	OC ₂ H ₅ O.4

Die Ausbeute, berechnet auf diese Formel, beträgt 97 % d. Th.

V. Die Verseifung mit azeotroper Salzsäure

1.8 g (8.4 mMol) Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester werden in 100 ccm 20.4-proz. Salzsäure (0.615 Mol HCl) gelöst und 5 Stdn. im schwachen Sieden gehalten (Sdp. des Azeotrops 110°). Dabei wird der gebildete Alkoholdampf laufend über einen absteigenden Kühler abgezogen. Nach 5 Stdn. wird auch die Salzsäure abdestilliert und der Rückstand ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers bleiben 155 mg Fumarsäure (16 % d. Th.) zurück.

VI. Darstellung des Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylesters aus Maleinsäure-dimethylester und Piperidin

99 g (0.687 Mol) Maleinsäure-dimethylester werden in 150 ccm trockenem Äther gelöst. Es wird im Lauf von etwa 1 Std. eine Lösung von 58,5 g (0.687 Mol) Piperidin in 30 ccm trockenem Äther zugetropft. Dabei fallen 28,5 g Fumarsäure-dimethylester aus. Dieser wird abgenutzt und der Äther des Filtrats verdampft. Die zurückbleibende Flüssigkeit erstarrt im Eisschrank zu einem Kristallbrei. Die Substanz wird aus wenig Methanol umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum destilliert. Die Ausbeute beträgt 90 g, entspr. 80 % d. Th., berechnet auf den umgesetzten Maleinsäureester. Der Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylester bildet farblose Kristalle vom Schmp. 44 - 46°. Sdp._{5.10}⁻³ 81°

(Badtemperatur 105°). Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser unlöslich.

$C_{11}H_{19}NO_4$ (229.0) Ber. C 57.65 H 8.30 N 6.11

Gef. C 57.88 H 8.13 N 6.13

VII. Abspaltung von Piperidin bei der Verseifung des Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylesters mit Kaliumhydroxid

Eine eingewogene Menge Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylester wird mit dem 4-fachen der stöchiometrischen Menge KOH, in Wasser gelöst, bei der Siedetemperatur des Gemisches unter Rückfluß umgesetzt. Konstant bleibt bei den Versuchen das Verhältnis Piperidinyl-bernsteinsäure-dimethylester/KOH. Bei Versuch 1 wird die Reaktionszeit, bei Versuch 2 das Verhältnis KOH/H₂O, d.h. die Normalität der Lösung verändert.

Die Reaktion wird jeweils durch Abschrecken mit Eiswasser beendet. Das entstandene Piperidin wird durch Destillation bei 14 Torr aus dem Gemisch entfernt und in einer mit Tri/CO₂ gekühlten Falle aufgefangen. Es wird in überschüssiger n-HCl gelöst, der Überschuß wird mit n-KOH gegen Methylrot zurücktitriert. Der Umschlag ist scharf.

$$\text{Abspaltung } a = \frac{\text{verbrauchte Äquivalente n-HCl} \cdot \text{MG Pip-ester}}{\text{Einwaage Pip-ester} \cdot 10} (\%)$$

Die Meßergebnisse:

1. $a = f(\text{Zeit } t)$

$$\text{Normalität } n_{\text{KOH}} = \text{const.} = 0.715$$

t (Std.)	5	8	11.5	14
a (%)	34.2	43.5	50.2	52.6

2. $a = f(n_{\text{KOH}})$

$$t = \text{const.} = 3 \text{ Stdn.}$$

n (Ä/1)	0.2	0.715	2	5
a (%)	28.8	23	20.2	17.6

VIII. Darstellung des Polyäthylenimin-hydrobromids
aus Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester
mit 47-proz. Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr

4,52 g (21 mmol, bezogen auf die Grundeinheit) Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester werden im Bombenrohr 24 Std. bei $130^{\circ} \pm 4^{\circ}$ mit 70 ccm 47-proz. Bromwasserstoffsäure (605 mmol HBr) umgesetzt. Das Rohr wird vor dem Öffnen im Eisschrank abgekühlt, um den durch das niedrigsiedende Äthylbromid entstandenen Überdruck zu reduzieren. Das Hydrobromid ist im Rohr ausgefallen. Es wird auf einer Glasfritte G3 gesammelt, mit 47-proz. Bromwasserstoffsäure gewaschen, in Wasser gelöst, die Lösung durch eine Glasfritte G4 filtriert und im Vakuum eingedampft. Das Hydrobromid wird dreimal mit 200 ccm absol. Alkohol und einmal mit 200 ccm Äther ausgekocht und anschließend bei 60° im H.V. über P_2O_5 getrocknet. Die Ausbeute beträgt 2,35 g, entspr. 90 % d. Th. Das Hydrobromid ist ein farbloses bis bräunliches, hygroskopisches Pulver, das in Wasser eine braungelbe Lösung vom pH-Wert 3-4 ergibt. Es ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich und beginnt sich bei 230° unter Braunfärbung zu zersetzen.

$(C_2H_5NBr)_n$	Ber.	C 19,35	H 4,84	N 11,28	Br 64,50
	Gef.	C 20,20	H 4,83	N 11,10	Br 61,01
		C 19,59	H 5,12	N 10,65	

Für ein Hydrobromid, das noch 5 % unabgespaltene Säuregruppen enthält (s.S. 16), errechnet sich:

Ber.	C 20,35	H 4,78	N 10,78	Br 61,70
------	---------	--------	---------	----------

Die beiden Analysen stammen von zwei verschiedenen Präparaten, die nach der gleichen Vorschrift hergestellt sind.

IX. Darstellung des Polyäthylenimin-hydrobromids
aus Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester
und siedender 47-proz. Bromwasserstoffsäure

5,7 g (26,5 mMol) Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester werden mit 95 ccm 47-proz. Bromwasserstoffsäure (0,82 Mol HBr) beim Siedepunkt (126°) unter Rückfluß umgesetzt. Das entstehende Äthylbromid, das die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 70° erniedrigt, entweicht durch einen auf 45° thermostatisierten Rückflußkühler. Nach 24 Stdn. Reaktionszeit und einer Aufarbeitung wie bei den Bombenrohrversuchen werden 2,55 g, entspr. 78 % d. Th., Hydrobromid erhalten.

$(C_2H_6NBr)_n$	Ber. C 19,35	H 4,84	N 11,28	Br 64,50
	Gef. C 20,67	H 5,41	N 10,92	

X. Darstellung des Polyäthylenimin-hydrochlorids
aus Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester
und 36,9-proz. Salzsäure im Bombenrohr

6,12 g (28,5 mMol) Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester werden im Bombenrohr 24 Stdn. bei 130° ± 4° mit 80 ccm 36,9-proz. Salzsäure (0,96 Mol HCl) umgesetzt. Die Aufarbeitung ist die gleiche wie beim Hydrobromid. Die Ausbeute beträgt nach dem Trocknen bei 60° im H.V. über P₂O₅ 2,0 g (88,5 % d. Th.). Das Hydrochlorid ist ein farbloses bis bräunliches, hygroskopisches Pulver, das sich in Wasser zu einer gelbbraunen Lösung mit einem pH-Wert von 3-4 löst. Es ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich und beginnt sich bei 230° unter Braunfärbung zu zersetzen.

$(C_2H_6NCl)_n$	Ber.	C 30,20	H 7,55	N 17,62	Cl 44,65
	Gef.	C 30,34	H 7,43	N 17,38	Cl 41,2
		C 31,16	H 7,69	N 17,56	Cl 42,3
		C 29,81	H 7,74	N 16,98	
		C 30,11	H 7,62	N 16,80	Cl 41,5

XI. Darstellung des N-Benzoyl-polyäthylenimins aus Polyäthylenimin-hydrochlorid

600 mg (7.55 mMol) Polyäthylenimin-hydrochlorid werden in 6 ccm Wasser gelöst. Auf Zusatz von 30 ccm 2n NaOH (60 mMol) fällt das Polyäthylenimin als voluminöser, nicht filtrierbarer Niederschlag aus. Dazu werden 3.5 ccm (0.03 Mol) Benzoylchlorid in 3 Portionen (zweimal 1 ccm, dann 1.5 ccm) gegeben und jeweils solange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Das entstandene Benzoylprodukt wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wird es in 50 ccm Pyridin gelöst und es werden nochmals 2 ccm (0.017 Mol) Benzoylchlorid zugegeben. Nach 12 Stdn. wird das Benzoylprodukt durch Eintropfen der Pyridinlösung in 800 ccm Wasser unter starkem Rühren ausgefällt. Der Niederschlag wird abgenutscht, getrocknet und anschließend mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen bei 60° im H. V. beträgt die Ausbeute 1.0 g (90 % d. Th.). Das N-Benzoyl-polyäthylenimin ist ein farbloses bis schwach bräunliches Pulver, das sich sehr stark elektrostatisch auflädt. Es ist löslich in Chloroform und Pyridin. Die Substanz beginnt bei 100° unter Braunfärbung zu erweichen und ist bei 150° klar durchsichtig. G.D. Jones ⁷⁾ gibt für sein Produkt einen Erweichungspunkt von 110° an.

$(C_9H_9NO)_n$	Ber.	C 73.45	H 6.12	N 9.52	O 10.88
	Gef.	C 71.62	H 6.16	N 9.52	O 10.83
		C 72.42	H 6.29	N 9.40	

XII. Beschreibung der Fraktionierapparatur

Sie besteht aus der Fraktioniersäule (Länge 35 cm, lichter Durchmesser 24 mm), unten mit einem Nadelventil aus Glas verschlossen, einem eng an die Säule anliegenden Aluminiummantel (Länge 30 cm, Außendurchmesser 5,0 cm), dem Mischgefäß zur Erzeugung des Lösungsmittel/Fällungsmittel-Gemisches, damit über einen Siphon verbunden der Vorratsbehälter für das Lösungsmittel. Die oberen 5 cm des Aluminiummantels sind mit Kupferrohr umwickelt, ebenso die unteren 4 cm. Beide Wicklungen erlauben den Anschluß von Wasser-Thermostaten für Heizung bzw. Kühlung zur Erzeugung des Temperaturgradienten. Die ganze Säule ist außen mit Asbest isoliert. Auf die Länge des Aluminiummantels wird die Säule mit Glaskugeln mit einem Durchmesser von etwa 0,1 mm, die durch eine eingeschmolzene Fritte G3 gehalten werden, gefüllt. Die Füllung der Kolonne muß sehr fein sein, da als Niederschlag ja eine fluide Phase entsteht, die von größerem Material nicht zurückgehalten wird. Das zu fraktionierende Polymerisat wird gelöst und das Lösungsmittel in Gegenwart von etwa 30 g solcher Glaskugeln verdampft. Das Polymerisat zieht als sehr dünne Schicht (0,001 mm) auf die Kügelchen auf. Diese werden so in die Säule gebracht, daß sie im Bereich der Heizzone liegen. Säule und Mischbehälter enthalten zu Beginn der Fraktionierung die nichtlösende Flüssigkeit. Die Flüssigkeit im Mischbehälter wird magnetisch gerührt, der Rührer ist ein mit Teflon überzogener Eisenstab. Um zu verhindern, daß sich an der Abtropfspitze durch Verdunsten des Lösungsmittels Polymerisat niederschlägt, ist die Tropfspitze von einer mit Lösungsmittel gefüllten Rinne umgeben, so daß eine an Lösungsmitteldampf immer gesättigte Atmosphäre das Verdunsten verhindert. Durch die Größe des Mischungsvolumens ist das wirksame Eluierungsvolumen bestimmt. Es wird analog den Verhältnissen bei der Fällung, für die nach einer Faustregel von P.J. Flory³⁴⁾ gilt, daß die Anfangskonzentration der Lösung, aus der fraktioniert werden soll, 0,5 % nicht überschreiten sollte, so groß gewählt, daß die Einwaage unter 0,5 % des Mischungsvolumens liegt.

XIII. Durchführung der Fraktionierungen

Die Kapazität der Säule liegt für die untersuchten Polymerisate und das Fällungsmittel/Lösungsmittel-Paar Petroläther/Chloroform bei 350 mg Einwaage. Das Mischvolumen beträgt 250 ccm. Der Temperaturgradient ist $2.05 \text{ Grd} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Heizzone 52.5° , Kühlzone 9.5°). Der Konzentrationsgradient wird möglichst klein gehalten, was dadurch erreicht wird, daß dem Fällungsmittel von vornherein soviel Lösungsmittel zugesetzt wird wie möglich ist, ohne daß die Mischung etwas von dem zu fraktionierenden Polymerisat löst. Umgekehrt wird dem Lösungsmittel soviel Fällungsmittel zugesetzt wie möglich ist, ohne daß die Lösereigenschaft des Gemisches verloren geht. Die Grenzen der Löslichkeit werden schnell durch eine Trübungstitation ³⁵⁾ bestimmt. Lösungsmittel ist Chloroform, Fällungsmittel Petroläther (Sdp. $90-100^{\circ}$), beide werden mit CaCl_2 getrocknet und destilliert. Die zur Fraktionierung der untersuchten Polymerisate verwendeten Lösungsmittel/Fällungsmittel-Gemisch sind:

für Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester

Löser: 50 % CHCl_3 /50 % Petroläther

Nichtlöser: 100 % Petroläther

für N-Benzoyl-polyäthylenimin

Löser: 90 % CHCl_3 /10 % Petroläther

Nichtlöser: 40 % CHCl_3 /60 % Petroläther

Die Verhältnisse sind in Gewichtsprozenten angegeben.

Die Durchflußgeschwindigkeit beträgt 6,5 - 7 ccm/Std. Sowohl C.A. Baker als auch J.W. Breitenbach hatten gefunden, daß bei einer Geschwindigkeit von 5 - 7 ccm/Std. die Gleichgewichtseinstellung in der Säule gewährleistet ist. Es werden bei jeder Fraktionierung durch einen

automatischen Fraktionensammler 30 Fraktionen geschnitten. Eine Fraktion hat 7,5 ccm. Als letzte Fraktion werden noch 100 ccm Durchlauf aufgefangen. Der Substanzverlust bei der Fraktionierung beträgt 0 - 5 %. Beim Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester fällt die letzte Fraktion ("Durchlauf") regelmäßig aus dem Rahmen des Viskositätsverlaufs. Diese Fraktion weist immer eine zu geringe Viskosität auf, wahrscheinlich verursacht durch schwererlösliche, niedermolekulare Verunreinigungen, die durch den "Durchlauf" herausgelöst werden. Sie wird deshalb bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

XIV. Charakterisierung der Fraktionen

Die einzelnen Fraktionen werden im Vakuum eingedampft und gewogen. Dann wird die spezifische Viskosität jeder Fraktion in Chloroform (Konzentration: 0,3 Gew.%) in einem Ostwald-Viskosimeter gemessen. Das verwendete Viskosimeter (Durchmesser der Kapillare 0,3 mm, Länge 10 cm, Durchflußvolumen 0,5 ccm) muß mit 3 ccm gefüllt werden, dem entsprechen in 0,3-proz. Lösung rund 14 mg Einwaage. Fraktionen, die nicht soviel Substanz enthalten, werden vereinigt, bis eine genügende Substanzmenge erreicht ist. Das ist für die ersten und die letzten Fraktionen notwendig. Die Messungen werden bei $20^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$ durchgeführt.

MESSERGEBNISSE

Fraktionierungsversuche

N-Benzoyl-polyäthylenimin

Unfraktioniertes Material:

$Z\eta_0$ gef. 14.7

$P\eta_0$ (Gew. -Mittel) 55.0

P_{n0} (Zahlenmittel) 33.3

$U = 0.65$

1. Fraktionierung:

Fraktion Nr.	J_n	$Z\eta$	$Z\eta/Z\eta_0$	P
1-14	0.023	4.93	0.335	17.2
15-17	0.069	7.62	0.518	27.5
18+19	0.118	9.35	0.635	33.5
20	0.174	10.07	0.684	36.3
21	0.239	10.53	0.715	38.0
22	0.313	11.75	0.799	42.7
23	0.392	13.0	0.88	45.7
24	0.48	14.02	0.952	51.3
25	0.565	14.95	1.016	55.0
26	0.67	16.65	1.13	60.3
27	0.781	18.15	1.23	67.6
28	0.857	19.85	1.35	74.2
29-31	0.925	24.75	1.68	93.3

Daraus berechnet (nach Philippoff): $Z\eta_0 = 14.4$

2. Fraktionierung:

Fraktion Nr.	J_n	$Z\eta$	$Z\eta/Z\eta_0$	P
1-15	0.04	8.6	0.585	29.5
16-18	0.13	9.6	0.65	34.0
19+20	0.231	12.03	0.818	43.6
21	0.316	14.0	0.95	51.4
22	0.394	15.1	1.025	55.0
23	0.486	15.9	1.081	57.5
24	0.583	17.2	1.165	63.0
25	0.68	18.15	1.23	69.0
26	0.763	19.05	1.29	72.5
27	0.836	19.52	1.325	74.2
28-30	0.905	24.25	1.65	91.5

Daraus berechnet (nach Philippoff): $Z\eta_0 = 15.0$

Abb. 4b. auf S. 26 gibt die erste Fraktionierung wieder.

Poly-äthylenimino-bernsteinsäure-diäthylester

Unfraktioniertes, aber umgefälltes Material: $Z\eta_0$ gef. 12.75

Gewichts- und Zahlenmittel fehlen, da die osmotischen Messungen zu ungenau sind.

1. Fraktionierung:

Fraktion Nr.	J_n	$Z\eta$	$Z\eta/Z\eta_0$
1-15	0.0362	3.94	0.309
16+17	0.1068	6.03	0.481
18	0.177	8.33	0.653
19	0.26	9.08	0.712
20	0.366	10.05	0.788
21	0.486	11.55	0.905
22	0.61	13.72	1.075
23	0.726	15.95	1.25
24	0.825	18.9	1.485
25	0.896	20.1	1.575

Daraus berechnet (nach Philippoff): $Z\eta_0 = 11.9$

2. Fraktionierung:

Fraktion Nr.	J_n	Z	$Z\eta/Z\eta_0$
1-15	0.07	5.35	0.42
16+17	0.187	8.6	0.675
18	0.224	9.58	0.75
19	0.302	10.5	0.824
20	0.309	11.5	0.903
21	0.491	12.5	0.983
22	0.61	14.95	1.173
23	0.731	16.93	1.328
24	0.832	19.85	1.558
25-30	0.917		

Daraus berechnet (nach Philippoff): $Z\eta_0 = 12.1$

Abb. 4a. auf S.26 gibt die erste Fraktionierung wieder.

Bestimmung der absoluten $Z\eta$ -Werte für N-Benzoyl-polyäthylenimin durch osmotische Ermittlung des Molekulargewichts einzelner Fraktionen ^{x)} (Mechrolab, Lösungsmittel Chloroform)

$Z\eta$	P
9.55	33.5
10.47	36.1
11.9	46.2
14.14	54.1
18.5	66.3
19.67	74.0

Viskositätsgesetz für das N-Benzoyl-polyäthylenimin:

$$Z\eta = 0.360 \cdot P^{0.93}$$

Wertetabelle für die theoretische Verteilungsfunktion

$$J_n = 2 - \frac{e^{-x}}{3} (x^3 + 3x^2 + 6x + 6)$$

x	1	1.25	1.5	1.75	2	2.25	2.5	2.75	3	3.25	3.5
log x	0	0.096	0.176	0.234	0.3	0.35	0.398	0.439	0.477	0.512	0.544
J_n	0.036	0.077	0.13	0.2	0.28	0.38	0.488	0.595	0.71	0.835	0.928

^{x)} Diese Messungen wurden im Physikalischen Laboratorium des Institutes für Organische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn H. Huber ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H.A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren,
Springer-Verlag (1953) Bd.II, S. 356
- 2) R. Hüttel, W. Schönthaler und R. Müller,
Farbe und Lack 67, 71 (1961)
- 3) W.G. Barb, J.chem.Soc. (London) 1955, 2564
- 4) F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie,
Verlag Urban & Schwarzenberg (1963),
Bd.XIV, S. 90 ff.
- 5) K. Hamann, W. Funke und H. Gilch,
Angew. Chem. 71, 596 (1959)
- 6) H. Bestian, Liebigs Ann. Chem. 566, 210 (1950)
- 7) G.D. Jones, A. Langsjoen, M.M.C. Neumann und J. Zomlefer,
J.org.Chem. 9, 125 (1944)
- 8) W.G. Barb, J.chem.Soc. (London) 1955, 2577
- 9) K. Freudenberg, H. Walch und H. Molter,
Naturwissenschaften 30, 87 (1942)
- 10) K.A. Piez, E.B. Tooper und L.S. Fosdick,
J.biol.Chemistry 194, 669 (1952)
- 11) H. Hellmann und G. Opitz,
 α -Aminoalkylierung,
Verlag Chemie (1960) S. 246 ff.

- 12) H.R. Snyder und J.H. Brewster,
J. Amer. chem. Soc. 70, 4230 (1948)
- 13) C. Mannich und G. Heilner,
Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 356 (1922)
- 14) C. Mannich und E. Ganz,
Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3486 (1922)
- 15) C. Mannich und K. Ritsert,
Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1116 (1924)
- 16) W. Kern und E. Brenneisen,
J. prakt. Chem. (2) 159, 193 (1941)
- 17) C.A. Baker und R.J.P. Williams,
J. chem. Soc. (London) 1956, 2352
- 18) G.V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B 30, 379 (1935)
- 19) O. Fuchs, Makromolekulare Chem. 5, 245 (1950)
- 20) J.W. Breitenbach, H.G. Burger und A. Schindler,
Mh. Chem. 93, 160 (1962)
- 21) W. Kuhn, Angew. Chem. 49, 858 (1936)
- 22) G.V. Schulz und H.J. Cantow,
Makromolekulare Chem. 13, 71 (1954)
- 23) G.V. Schulz und A. Dinglinger,
Z. physik. Chem., Abt. B 43, 47 (1939)

- 24) H. Staudinger, Die hochmolekularen org. Verbindungen,
Springer-Verlag (1960), S. 69 ff.
- 25) H. Staudinger und A. Steinhöfer,
Liebigs Ann.Chem. 517, 54 (1935)
- 26) H. Staudinger und K. Rössler,
Ber.dtsch.chem.Ges. 69, 61 (1936)
- 27) H.A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren,
Springer-Verlag (1953), Bd.II, S. 730
- 28) H. Wesslau, Makromolekulare Chem. 20, 111 (1956)
- 29) C. Mussa, J.polymer Sci. 26, 67 (1957)
- 30) P.J. Flory, J.Amer.chem.Soc. 58, 1877 (1936)
- 31) C. Mussa, J.polymer Sci 29, 171 (1958)
- 32) G.V. Schulz, A. Scholz und R.V. Figini,
Makromolekulare Chem. 57, 220, (1962)
- 33) W. Röschinow, Bull.Soc.chim.France (4) 39, 305 (1926)
- 34) P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry,
Cornell Univ. Press (1953), 341 ff.
- 35) H.W. Melville und B.D. Stead,
J. polymer Sci. 16, 505 (1955)

LEBENS LAUF

Am 30.8.1938 wurde ich, Karl Georg L ö s c h, als Sohn des Optikers Karl Lösch und seiner Ehefrau Margareth, geb. Müller in Nürnberg geboren. Nach dem Besuch der Volksschule und des humanistischen Gymnasiums in Ansbach/Mfr. bestand ich im Sommer 1957 das Abitur. Ich begann in München das Studium der Chemie und legte im Februar 1960 das Diplomchemiker-Vorexamen, im Juli 1961 das Diplomchemiker-Hauptexamen ab, und führte anschließend die Diplom- und Doktorarbeit aus.



